

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA – DEAg
CURSO GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Disciplina
ESTÁGIO SUPERVISIONADO

**Demanda energética envolvida no processo de dessorção
de umidade em polpa de manga**

Professor Orientador: Josivanda Palmeira Gomes de Gouveia
Professor Co-orientador: Francisco de Assis Cardoso Almeida
Aluno: Manasses Mesquita da Silva, 296.1 1522

Campina Grande, Outubro de 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA – DEAg
CURSO GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Disciplina
ESTÁGIO SUPERVISIONADO

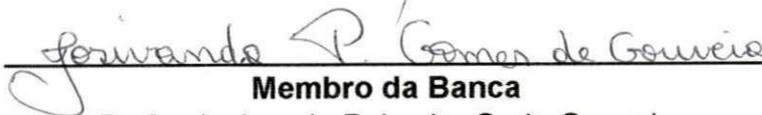
**Demanda energética envolvida no processo de dessorção
de umidade em polpa de manga**

Banca Examinadora:



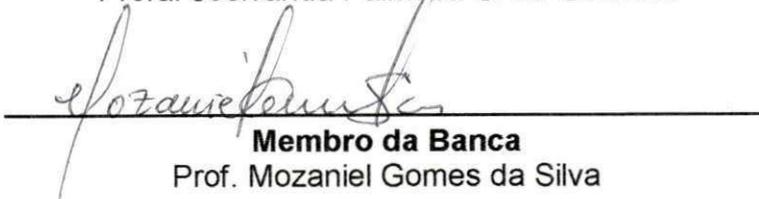
Orientador

Prof. Francisco de Assis C. Almeida



Membro da Banca

Profa. Josivanda Palmeira G. de Gouveia



Membro da Banca

Prof. Mozaniel Gomes da Silva



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

AGRADECIMENTOS:

A Deus! Suprema fonte de vida, por ter me proporcionado as condições para realizar este trabalho!

À minha família, pela compreensão e apoio concedido! Em especial a meus pais *Manoel Pedro* e *Eri Mesquita*! Que Deus os cubra com toda sorte de bênçãos!

Aos todos os colegas de curso pela convivência agradável! Em destaque o amigo *José Cleidimário* pelas sugestões sempre bem colocadas!

A *Waleska Rhossany* pelo carinho, incentivo, compreensão e amor! Muito obrigado querida!

A secretária do Departamento de Engenharia Agrícola *Aldaniza* pelas valiosas colaborações ao longo do curso!

A todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho. Ao Prof. *Mozaniel Gomes* por aceitar o convite para participar da Banca Examinadora e em especial ao Prof. *Francisco de Assis* e Profa. *Josivanda Gomes* pela confiança, apoio, paciência e orientação, sem os quais seria inviável a realização e respectiva conclusão deste trabalho! Muito obrigado de coração!

1 – INTRODUÇÃO

O mecanismo de troca de vapor de água entre um alimento e o ambiente é de grande importância no seu processamento, particularmente durante a secagem e armazenamento. A manga possui cerca de 80 a 90% de umidade, sendo, portanto, um produto com alto conteúdo de água. Desta forma os dados de atividade de água desse produto tornam-se indispensáveis nos processos de armazenagem, uma vez que, quanto maior a atividade de água de um produto, mais propenso ele estará ao ataque de microorganismos. As curvas de equilíbrio higroscópico obtidas neste trabalho constituem um meio eficaz na determinação das trocas de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa. Estas curvas possuem uma aplicabilidade importante na definição dos limites de desidratação (teor de umidade ótimo para fins de armazenamento) para materiais biológicos como frutas, vegetais e outros. Alguns modelos matemáticos empíricos e teóricos têm sido propostos para o ajuste dos valores de umidade de equilíbrio de vários produtos em função da atividade de água e também da temperatura do ar. O uso destes modelos é de grande importância tanto no armazenamento quanto na secagem de produtos agrícolas. No armazenamento como na secagem, devido às variações contínuas de temperatura e umidade relativa do ar em contato com o produto, ocorrem mudanças no teor de umidade de equilíbrio, sendo, portanto, necessário o seu cálculo inúmeras vezes. Estes cálculos são facilitados com o auxílio destas equações. O calor de sorção envolvido durante o processo de desidratação pode ser obtido, em geral, a partir das curvas de equilíbrio higroscópico e é definido termodinamicamente como a diferença entre a entalpia da água na fase de vapor e a entalpia da água líquida adsorvida no sólido, representando a quantidade de energia necessária para evaporar a água adsorvida na fase sólida do produto (Yoshida, 1997). O conhecimento desse parâmetro é extremamente importante no desenvolvimento de projetos de máquinas e equipamentos destinados ao processamento de produtos agrícolas.

Diante do exposto, objetivou-se com este estudo determinar: as curvas de equilíbrio higroscópico da polpa de manga para três diferentes temperaturas, a saber, 20, 40 e 60° C, baseando-se no projeto COST 90 (Jowitt *et al.*, 1983); a demanda energética durante o processo de dessorção de umidade em polpa de manga com base nas curvas de equilíbrio higroscópico por meio da equação matemática de Clausius-Clapeyron.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Atividade de água (a_w)

A maior ou menor intensidade com que a água se liga ao alimento pode ser expressa pela atividade de água. Esse parâmetro influencia no desenvolvimento de microorganismos em alimentos e na velocidade das reações enzimáticas, oxidação de lipídeos, hidrólise e escurecimento não enzimático, assim como na cristalização e retrogradação que pode ocorrer em alimentos. A atividade de água de um alimento não é somente função do conteúdo de água, mas também de substâncias as quais exercem o efeito de ligação da água na estrutura do alimento. Alimentos com o mesmo conteúdo de água podem, desta forma, ter diferentes atividades de água, dependendo, sobretudo, do seu conteúdo de água ligando substâncias à sua estrutura (Heidelbaug e Karel, 1975). Quando um material biológico é exposto a uma determinada umidade relativa, ele reage no sentido de ajustar a sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água no ar que o envolve (Treyball, 1968). A atividade de água é definida como sendo a relação entre a pressão de vapor de água no ar e a pressão de vapor de água no ar saturado, medidas à mesma temperatura. Quando se refere à atividade de água de um alimento, isto significa a relação entre a pressão do vapor de água no alimento e a pressão do vapor de água pura, medidas à mesma temperatura, podendo ser relacionada à Lei de Raoult da seguinte forma:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{\%UR}{100} \quad (2.1)$$

em que:

a_w - atividade de água;

P - pressão de vapor da água no alimento para temperatura T;

P_0 - pressão de vapor da água pura para temperatura T;

%UR - umidade relativa de equilíbrio exercida pela solução ou pelo alimento.

O estudo da atividade de água de um determinado material biológico pode ser feito através das isotermas de sorção. Uma isoterma de sorção pode ser definida como a relação entre o

conteúdo de umidade de equilíbrio de um material e sua correspondente atividade de água a uma determinada temperatura. Essas isotermas podem ser obtidas em duas direções: adsorção, quando um material completamente seco é colocado em ambientes com diferentes incrementos de umidade e é medido o aumento de peso desse material devido à entrada de água, e, dessorção, quando esse material, agora úmido, é colocado sob as mesmas condições ambientais criadas pela adsorção, sendo medida a perda de peso do material devido à saída de água. A diferença na configuração dessas duas isotermas para um mesmo produto é denominada histerese. Uma isoterma de sorção pode apresentar três regiões dependendo da condição de água presente: a primeira região apresenta a adsorção na monocamada molecular de um filme de água e está entre 0 e 35% de umidade relativa, a segunda região apresenta a adsorção nas camadas adicionais acima da monocamada e localiza-se entre 35 e 60% de umidade relativa, a terceira região representa a água condensada nos poros do material, seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes (Lomauro *et al.*, 1985). O conhecimento das isotermas de dessorção de água é muito importante na concentração, desidratação e secagem, previsão de estabilidade química, enzimática e microbiológica, seleção de material para embalagens bem como na determinação da qualidade de vida de prateleira dos alimentos (Dural e Hines, 1993).

A umidade alcançada por um produto, quando deixado por um longo tempo em contato com uma determinada condição atmosférica, é definido como umidade de equilíbrio (Gustafson e Hall, 1974). Para determinação experimental da umidade equilíbrio, torna-se necessário um ambiente com temperatura e umidade relativa controladas. Um método de controle de umidade muito empregado é o que utiliza compostos químicos, tais como soluções aquosas de ácido sulfúrico ou de sais. Cada solução possui um grau de ajuste de sua umidade que é obtido variando-se sua concentração. Greenspan (1977) apresentou uma tabela contendo valores de umidade relativa de equilíbrio (atividade de água) para várias soluções aquosas saturadas de sais binários com incrementos de temperaturas de 5° C. Labuza *et al.* (1985) apresentam uma tabela contendo algumas equações de regressões para vários sais em função da temperatura. As regressões juntamente com os respectivos coeficientes de correlação encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Equações de regressão de $\ln(a_w)$ versus $1/T$ para diferentes soluções salinas

Solução salina	Equação de regressão	R ²
LiCl	$\ln a_w = 500,95/T - 3,85$	0,976
KC ₂ H ₃ O ₂	$\ln a_w = 861,39/T - 4,33$	0,965
MgCl ₂	$\ln a_w = 303,35/T - 2,13$	0,995
K ₂ CO ₃	$\ln a_w = 145,00/T - 1,30$	0,967
NaCl	$\ln a_w = 228,92/T - 1,04$	0,961
KCl	$\ln a_w = 367,58/T - 1,39$	0,967

2.2 – Métodos para determinação das isotermas

Segundo Gal (1975) pode-se classificar os métodos experimentais para obtenção das isotermas em:

A – Métodos gravimétricos: determinação da umidade de equilíbrio pelo peso da amostra em equilíbrio com diferentes pressões de vapor.

A1 - Método com registro contínuo da mudança de peso: a balança é parte integrante do sistema, não há necessidade de interromper o processo de sorção para obtenção de peso;

A2 - Método com registro descontínuo da mudança de peso: a balança não é parte integrante do sistema e a determinação do peso é feita separadamente, por métodos adequados.

A2.1 - sistema estático: as amostras são colocadas em dissecadores contendo soluções de sais ou de ácido sulfúrico e deixadas até atingir o equilíbrio que é detectado pelo peso constante da amostra.

A2.2 - sistema dinâmico: prevê a agitação do ar em contato com as amostras, diminuindo o tempo para atingir o equilíbrio.

A3 - Método dinâmico: com a circulação de ar, transfere-se o vapor de água para a amostra (adsorção) e da amostra para o ar (dessorção). A maioria desses equipamentos permite a programação e o controle da umidade relativa e automação da operação de pesagem.

B - Métodos manométrico e higrométrico: usados em processos de controle de qualidade para a determinação rápida da atividade de água.

C - Métodos especiais: métodos não convencionais que utilizam membrana da célula de pressão para determinar a atividade de água de materiais com alto conteúdo de umidade.

2.3 – Modelos matemáticos utilizados na representação das isotermas

Devido a grande importância dos dados de sorção muitos pesquisadores vêm empregando esforços para obterem modelos matemáticos que se ajustem perfeitamente aos valores de umidade de equilíbrio para cada produto em função da temperatura e umidade relativa do ar. Porém, um modelo universal ainda não foi encontrado. Na literatura estão disponíveis alguns modelos matemáticos teóricos que podem ser utilizados para ajuste das curvas experimentais de sorção, dentre eles, por sua praticidade e generalidade de uso, destacam-se:

O modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1938) proposto para descrever a adsorção de multicamadas moleculares:

$$\frac{U_{eq}}{x_m} = \frac{C a_w}{1 - a_w} \left[\frac{1 - (n+1)(a_w)^n + n(a_w)^{n+1}}{1 - (1-C)a_w - C(a_w)^{n+1}} \right] \quad (2.2)$$

em que:

U_{eq} - conteúdo de umidade de equilíbrio expressa em base seca;

a_w - atividade de água;

n - número de camadas moleculares;

x_m - conteúdo de umidade na monocamada molecular;

C - constante de BET que está relacionada ao calor de sorção da camada molecular.

O modelo de GAB é uma extensão do modelo de BET e foi introduzido por Van der Berg (1984) para padronizar a descrição e comparação de isotermas de alimentos, dado por:

$$U_{eq} = \frac{x_m C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2.3)$$

em que:

U_{eq} - conteúdo de umidade de equilíbrio expressa em base seca;

a_w - atividade de água;

- x_m - constante definida de acordo com o modelo de BET;
 C - constante dependente da temperatura;
 k - constante que melhora o ajuste com o modelo de BET.

CHIRIFE e IGLESIAS (1978) simplificaram a equação de Halsey e encontraram resultados satisfatórios para mais de 220 isotermas experimentais estudadas:

$$a_w = \exp\left(\frac{-a}{U_{eq}^b}\right) \quad (2.4)$$

em que:

- a_w - atividade de água, adimensional;
 U_{eq} - **umidade de equilíbrio expressa em base seca**;
 a, b - constantes que dependem da temperatura e natureza do produto

O modelo de Oswin é a expansão de uma série matemática para curvas sigmoidais (Chirife e Iglesias, 1978) e pode ser escrita como:

$$U_{eq} = a \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^b \quad (2.5)$$

em que:

- U_{eq} - **umidade de equilíbrio expressa em base seca**;
 a_w - atividade de água;
 a, b - parâmetros de ajuste do modelo;

O modelo de Smith citado por Chirife e Iglesias (1978) diz que a porção final das isotermas de sorção de vários biopolímeros é bem descrita pela seguinte equação:

$$U_{eq} = M_b - M_a(\ln(1 - a_w)) \quad (2.6)$$

em que:

U_{eq} - umidade de equilíbrio expressa em base seca;

a_w - atividade de água;

M_a, M_b - parâmetros de ajuste.

Becker e Sallans (1956) utilizaram esse modelo para descrever isotermas de alimentos e verificaram que são bastante adequados para atividades de água acima de 0,30. Peleg (1993) propôs um modelo com quatro parâmetros para ajustar os dados de isotermas de sorção da literatura, o modelo proposto mostrou um ajuste comparável ou levemente melhor que o modelo de GAB, para valores de atividade de água abaixo de 90%.

$$U_{eq} = k_1(a_w)^{n_1} + k_2(a_w)^{n_2} \quad (2.7)$$

em que:

U_{eq} - umidade de equilíbrio expressa em base seca;

a_w - atividade de água;

k_1, k_2, n_1, n_2 - parâmetros de ajuste;

Um grande número de modelos matemáticos têm sido propostos para correlação, análise e previsão do equilíbrio de sorção. Derivações teóricas da maioria dessas isotermas, baseadas em cinética, estatística e termodinâmica têm sido apresentadas. Cada um desses modelos propostos, empíricos ou teóricos, têm sucesso na representação da umidade de equilíbrio, numa determinada faixa de umidade relativa de equilíbrio. Entretanto, um único modelo matemático para descrever a isoterma de adsorção em toda faixa e para diferentes alimentos ainda não foi desenvolvido.

Sinício e Roa (1979) testaram um modelo matemático alternativo para quinze produtos agrícolas, sendo um modelo com características ideais quanto à precisão, faixa de umidade relativa (0 a 100%), generalidade e facilidade de cálculos. Aguerre *et al.* (1989) testaram um modelo de três parâmetros, que leva em consideração o efeito da temperatura para isotermas de sorção de vários alimentos e obtiveram bons resultados. Uma nova equação para isoterma desenvolvida por Dural e Hines (1993) descreve adsorção das multicamadas em superfícies heterogêneas, assumindo que a isoterma local para um sítio específico é dada pela isoterma GAB e a distribuição dos sítios diferentes é dada por uma função exponencial. A nova equação foi

testada e representou melhor as isotermas experimentais que GAB e BET. Isse *et al.* (1993) propuseram a divisão da isoterma em sub-isotermas, correspondentes a diferentes faixas de atividade de água. Essa divisão foi baseada no valor do calor de sorção. Esse método foi utilizado para isoterma de sorção da manga e o erro médio foi de 5% para a primeira e 10% para a segunda faixa. Os mesmos obtiveram um bom ajuste, em relação aos modelos usuais, para todos os valores experimentais apresentados. Diosady *et al.* (1996) estudaram o equilíbrio higroscópico de canola, em três diferentes temperaturas: 16, 22 e 54° C, utilizando o modelo de GAB. Os mesmos através de uma adaptação deste modelo, conseguiram prever satisfatoriamente as mudanças do conteúdo de umidade quando o produto era embalado.

2.4 – Calor de sorção (q_{st})

Segundo Yoshida (1997) o calor de sorção é geralmente obtido a partir de dados de sorção e é definido, termodinamicamente, como a diferença entre a entalpia da água na fase de vapor e a entalpia da água líquida adsorvida no sólido a uma dada concentração, isto é, ele representa a quantidade de energia necessária para evaporar a água adsorvida na fase sólida do produto. Seu valor é usualmente calculado através da equação de Clausius-Clapeyron (Becker, 1956) que relaciona a mudança da atividade de água com a temperatura. Muitos autores assumiram temperatura dependente do calor de sorção de umidade. Isto é uma consideração conveniente que facilita o seu cálculo (Aguerre *et al.*, 1988). Um método alternativo em sua determinação foi desenvolvido por Othmer (1940), o qual assume que o calor de sorção e condensação têm a mesma dependência com a temperatura. Esta consideração é menos restritiva que a do método de Clapeyron, porém, ambos os métodos são empregados em vários estudos. O calor de sorção permite algumas deduções sobre a microestrutura do alimento e as mudanças físicas que acontecem na superfície dos mesmos (Dural e Hines, 1993).

Segundo Wang e Brennan (1991) e Sopade e Ajisehiri (1994) o conhecimento do calor de sorção em função da umidade é essencial nos estudos de secagem e armazenamento de cereais servindo para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem. Fornecendo, também, dados sobre o estado da água no produto. Aqueles autores propuseram a seguinte equação exponencial para descrever a relação entre calor de sorção e o teor de umidade:

$$q_{st} = A \exp(B U_{eq}) \quad (2.8)$$

em que:

q_{st} - calor de sorção;

U_{eq} - umidade de equilíbrio expressa em base seca;

A, B - são os parâmetros do modelo.

Tolaba e Suárez (1995) propuseram uma equação para prever o calor de sorção em função da umidade, utilizando um modelo com três parâmetros:

$$q_{st} = R(k_1 k_2)^{U_{eq}/m_o} \quad (2.9)$$

em que:

q_{st} - calor de sorção;

R - constante universal dos gases (0,461 kJ (kg K)⁻¹);

U_{eq} - umidade de equilíbrio expressa em base seca.

k_1, k_2, m_o - são as constantes do modelo;

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Material

- processador elétrico (Marca: Arno);
- estufas de circulação forçada (Marca: FANEM tipo B.O.D, Modelo: 347);
- balança analítica de precisão (Marca: Mettler PC 440);
- soluções de sais inorgânicos: Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$), Carbonato de Potássio (K_2CO_3), Brometo de Sódio (NaBr), Iodeto de Potássio (KI), Cloreto de Sódio (NaCl) e Cloreto de Potássio (KCl);
- recipientes com fechamento hermético (Marca: Santa Marina);
- *cadinhos* de papel alumínio;
- tripés construídos com tubos de PVC;
- *softwares* STATISTICA 6.0, *Microsoft* EXCEL 2000, *Microcal* ORIGIN 5.0;

3.2 – Métodos

3.2.1 – Obtenção das amostras

A manga utilizada em nossa pesquisa, da variedade cultivar *Tommy Atkins*, adquirida junto à rede Bom Preço, e é oriunda da Central de Hortifrutícolas (CEHORT) localizada na cidade de Recife-PE. Para o cálculo do conteúdo de umidade e o levantamento das isotermas de sorção as amostras foram obtidas despolpando o fruto em um processador elétrico.

3.2.2 – Determinação do conteúdo de umidade

O conteúdo inicial de umidade da polpa de manga foi determinado pelo método descrito pela A.O.A.C. (1984). A determinação foi feita com três repetições e foram utilizados *cadinhos* de alumínio (com massa conhecida) secos a 100°C em estufa de circulação forçada. Em seguida, pesou-se o conjunto *cadinho*+amostra, os quais foram levados à estufa a 100° C durante três horas

3.2.3 – Determinação das isotermas de sorção

Utilizou-se, para determinação das isotermas de dessorção de manga nas temperaturas de 20, 40 e 60° C, o método gravimétrico com registro descontínuo de mudança de peso. O experimento foi realizado no Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas – LAPA – do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande. Foram utilizados, como recipientes, 18 potes de vidro, com fechamento hermético, sendo 6 potes para cada temperatura. Os potes receberam soluções saturadas de diversos sais inorgânicos (Tabela 2) visando garantir ambientes com diversas umidades relativas, e receberam também tripés constituídos por um anel de PVC. Sobre os tripés ficavam os cadinhos contendo as amostras (Figura 1).

Tabela 2 – Valores de atividade de água, para cada sal inorgânico, nas temperaturas estudadas

Sais inorgânicos	Atividade de água		
	20° C	40° C	60° C
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂)	0,3307 ± 0,18	0,3160 ± 0,13	0,2926 ± 0,18
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	0,4316 ± 0,50	0,4317 ± 0,50	0,4321 ± 0,50
Brometo de Sódio (NaBr)	0,5914 ± 0,44	0,5317 ± 0,41	0,4966 ± 0,78
Iodeto de Potássio (KI)	0,6990 ± 0,26	0,6609 ± 0,23	0,6311 ± 0,31
Cloreto de Sódio (NaCl)	0,7547 ± 0,14	0,7468 ± 0,13	0,7450 ± 0,30
Cloreto de Potássio (KCl)	0,8511 ± 0,29	0,8232 ± 0,25	0,8025 ± 0,41

FONTE: Grenspan, 1977

As temperaturas de 20, 40 e 60° C, foram fornecidas por três câmaras tipo B.O.D., Modelo 347. Com o objetivo de monitorar as temperaturas foram instalados termômetros no interior de cada câmara. O experimento foi realizado em triplicata, considerando-se a média para o cálculo da umidade de equilíbrio (U_{eq}). Iniciado o experimento, os cadinhos de alumínio, contendo as amostras, eram pesados a cada dois dias, até que a variação de peso da amostra fosse inferior a 0,001g. Para isto foi utilizada uma balança analítica de precisão.

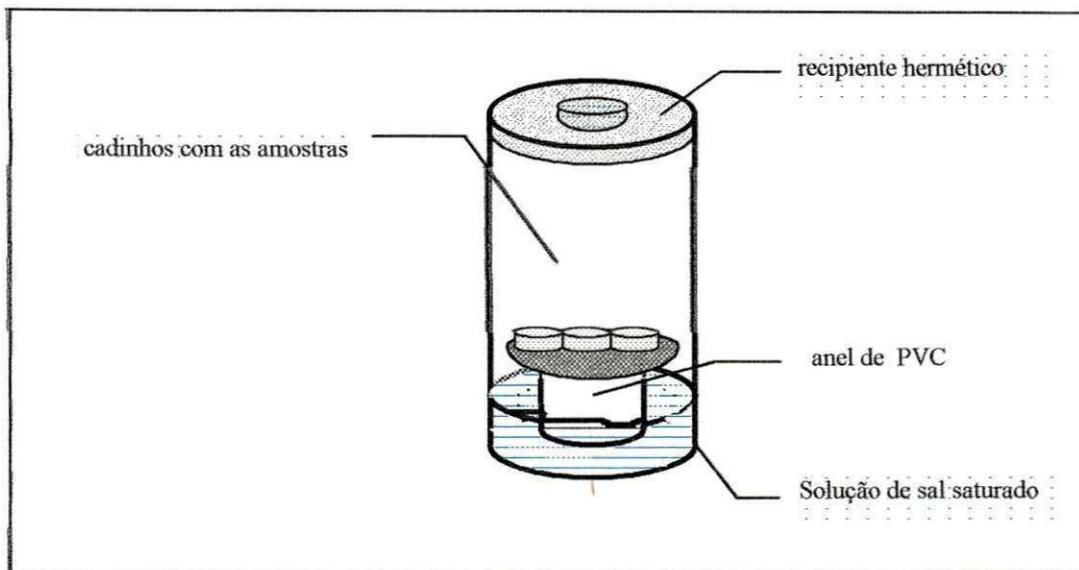


Figura 1 – Recipiente hermético contendo as amostras de manga

Ao final, tendo as amostras atingido o equilíbrio higroscópico, foram levadas à estufa a 100° C durante três horas para determinação da massa seca. Disposto desta, calculou-se então a umidade de equilíbrio em base seca, por meio da fórmula abaixo:

$$U_{eq} = \left(\frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \right) 100 \quad \text{ou} \quad U_{eq} = \left(\frac{m_{eq}}{m_s} - 1 \right) 100 \quad (3.1)$$

em que:

U_{eq} - conteúdo de umidade média de equilíbrio da amostra, base seca.;

m_{eq} - massa da amostra no equilíbrio, gramas;

m_s - massa seca da amostra, gramas.

3.2.4 – Representação matemática das Isotermas de desorção

Aos dados de equilíbrio foram ajustados os modelos matemáticos de BET (Eq. 2.2), GAB (Eq. 2.3), Halsey (Eq. 2.4), Oswin (Eq. 2.5) e Smith (Eq. 2.6), visando obter os parâmetros das equações citadas, por meio de regressões não-lineares utilizando o programa computacional *STATISTICA* versão 6.0. Os critérios utilizados para escolha do melhor ajuste foram: o coeficiente de determinação (R^2) entre as respostas observadas e os valores preditos pelo modelo ajustado e o erro relativo médio (P), definido como a média da porcentagem de diferença relativa

entre os valores experimentais e os preditos (Lomauro *et al.*, 1985). Os melhores ajustes foram os que apresentaram maior R^2 e menor valor de P. O erro relativo médio é obtido de acordo com a Equação 3.2.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{V_i - V_{pi}}{V_i} \right| \right) \quad (3.2)$$

em que:

- P - erro relativo médio, %;
- V_p - valores preditos pelo modelo matemático;
- V_i - valores observados experimentalmente;
- n - número de dados experimentais.

3.5 – Determinação do calor de sorção (energia gasta no processo)

O calor de dessorção foi calculado através da Equação 3.3, a qual é derivada da equação de Clausius-Clapeyron aplicada em alimentos e na água pura.

$$q_{st} = -R \left(\frac{d(\ln(a_w))}{d(1/T)} \right) \quad (3.3)$$

em que:

- q_{st} - calor de sorção (kJ kg^{-1});
- a_w - atividade de água (decimal);
- T - temperatura (Kelvin);
- R - constante universal dos gases ($0,461 \text{kJ (kgK)}^{-1}$).

Na Equação 3.3, o termo: $\frac{d(\ln(a_w))}{d(1/T)}$ representa o coeficiente de inclinação de uma reta.

A obtenção desta reta foi feita mediante os dados de sorção, ou seja, foram graficados os pontos do logaritmo neperiano das atividades de água ($\ln[a_w]$) versus o recíproco da temperatura ($1/T$) à diferentes umidades de equilíbrio (escolhidas convenientemente, na faixa de umidade de

equilíbrio obtida no experimento). Em seguida foram feitas regressões lineares dos dados com o auxílio do programa um programa computacional *Microcal* ORIGIN 5.0. Disposto dos coeficientes de inclinação das retas, aplicou-se a Equação 3.3 para determinação do calor de sorção. Um esquema ilustrativo do procedimento é mostrado na Figura 2. Em seguida foram testados os modelos de Sopade e Ajisegiri (1994) e Tolaba e Suárez (1995) que predizem o comportamento do calor de sorção em função da umidade de equilíbrio.

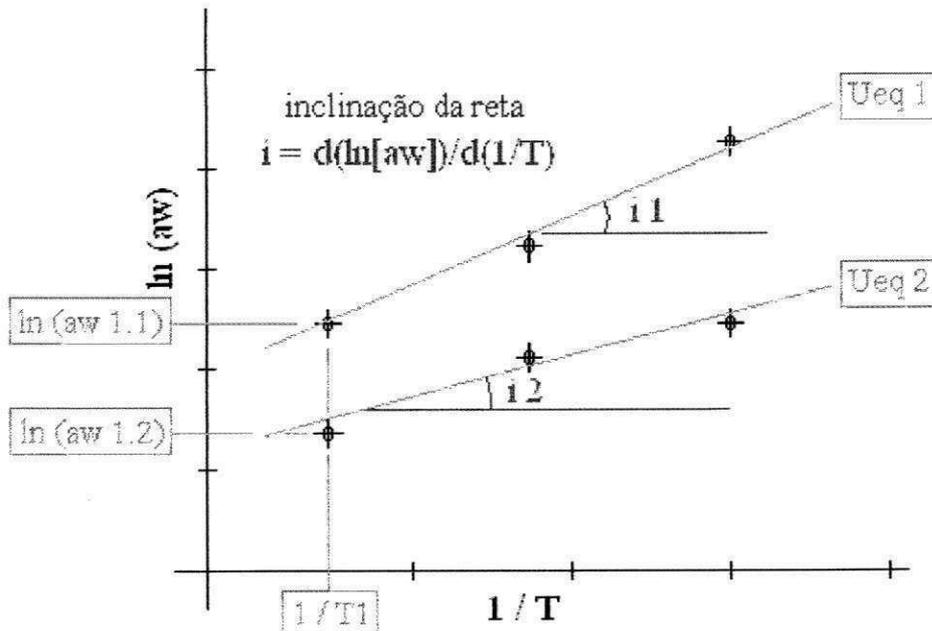


Figura 2 – Esquema do procedimento para obtenção do calor de sorção

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Conteúdo de umidade

A polpa de manga caracterizada inicialmente, apresentou 84,5% de umidade em base úmida, portanto, possui 15,5% de material seco.

4.2 – Isotermas de dessecção

A umidade de equilíbrio nas temperaturas de 20, 40 e 60° C, foi determinada observando-se os gráficos de perda de umidade das amostras em função do tempo, ou seja, na região em que as umidades da manga variaram muito pouco com o tempo, mostrando-se praticamente estáveis (Figura 3). Através destes gráficos pode-se dizer que foram necessários cerca de 14, 12 e 6 dias, para que ocorresse o equilíbrio das amostras nas temperaturas de 20, 40 e 60° C, respectivamente. Pode-se observar, também, que à medida que a umidade relativa aumenta, mais tempo é necessário para que o equilíbrio seja atingido. Afirmação que encontra apoio nos trabalhos de: Borges e Cal-Vidal (1994) quando estudaram a desidratação de banana e Prado *et al.* (1997) ao estudarem a secagem de tâmaras. O processo de dessecção em polpa de manga foi mais intenso no início do experimento, ou seja, o material reagiu muito rápido quando colocado em ambientes com diferentes temperaturas e umidades relativas. Porém, no final do processo a taxa de dessecção diminuiu consideravelmente (Figura 3).

Uma observação importante nesse experimento é que, ocorreu uma pequena variação no peso das amostras em torno do peso no equilíbrio, sendo, portanto, escolhido no equilíbrio o menor peso anterior à variação subsequente.

Os dados de umidade de equilíbrio e suas respectivas atividades de água (a_w), encontram-se listados na Tabela 3. A partir dos dados da tabela, por meio dos modelos matemáticos, foram construídas as isotermas de dessecção para 20, 40 e 60° C (Tabela 4 e Figura 4). Observando esta figura, nota-se uma esperada dependência da temperatura nas isotermas de dessecção, ou seja, com o aumento da temperatura, a umidade de equilíbrio da polpa de manga decresce, para um mesmo valor de atividade de água. Resultado semelhante também foi constatado por Maskan e Karatas (1997), ao estudarem as características de dessecção de nozes (*Pistacia vera L.*).

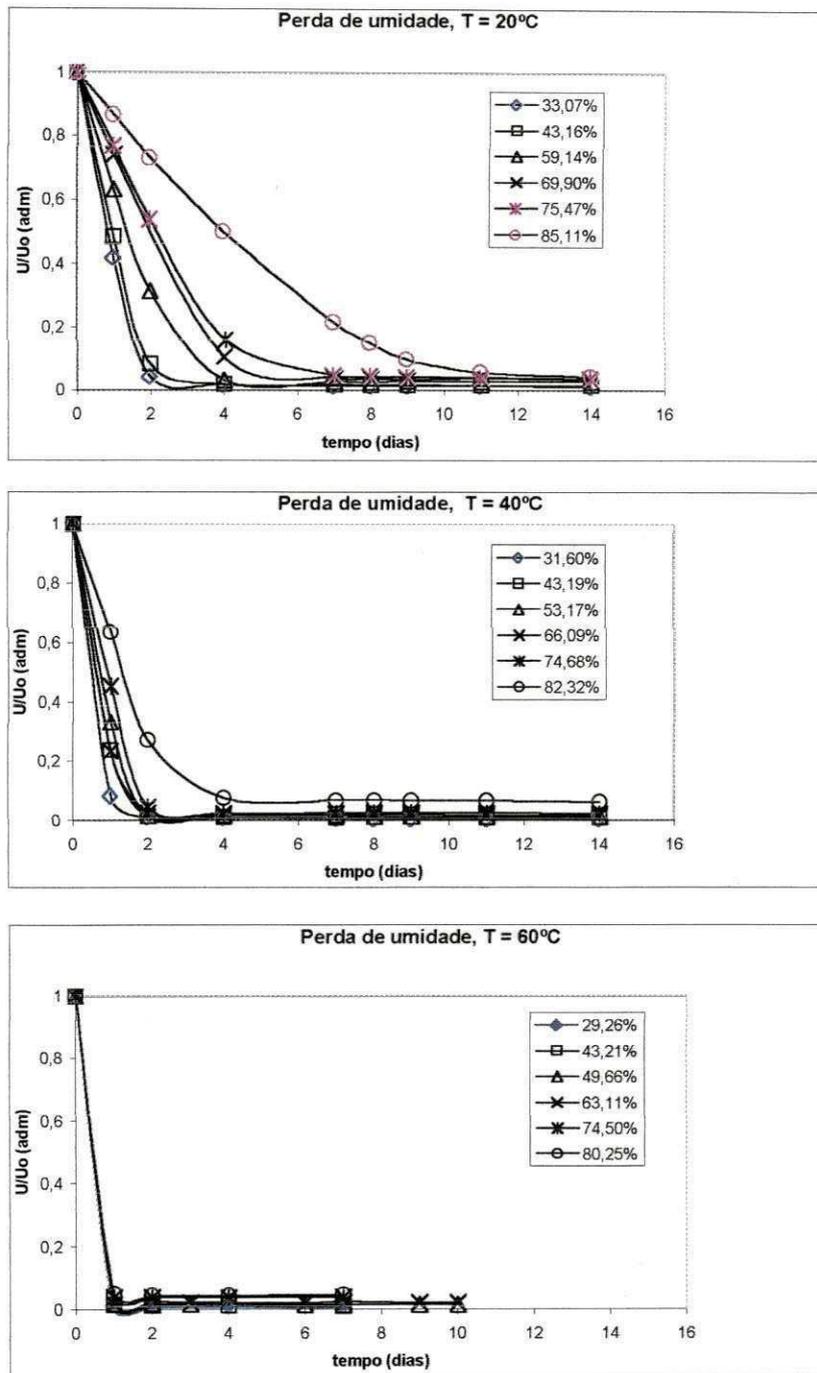


Figura 3 – Variação de umidade das amostras de manga em função do tempo, na temperatura de 20, 40 e 60° C

Tabela 3 – Valores de umidade de equilíbrio para valores de atividade de água entre 0,2926 e 0,8232 nas temperaturas de 20, 40 e 60° C

Temperatura (° C)					
20		40		60	
a_w	U_{eq}	a_w	U_{eq}	a_w	U_{eq}
0,3307	0,06186	0,3160	0,03414	0,29260	0,02229
0,4316	0,08473	0,4317	0,05839	0,43210	0,05457
0,5914	0,15271	0,5317	0,08302	0,49660	0,07341
0,6990	0,25342	0,6609	0,12043	0,63110	0,10675
0,7547	0,28778	0,7468	0,21032	0,74500	0,20400
-	-	0,8232	0,25747	0,80250	0,23608

- ponto descartado; valores de U_{eq} expressos em base seca

Analisando-se os dados da Tabela 4, verifica-se que em todos os casos estudados o erro médio relativo (P) encontra-se dentro da faixa descrita por Lomauro *et al.* (1985), ou seja, são inferiores a 10%. Considerando somente os coeficientes de correlação (R^2) verifica-se que todos os modelos ajustaram-se bem aos dados experimentais (valor mínimo de $R^2 = 96,4\%$) porém, levando-se em consideração também os erros médios relativos, verifica-se que o modelo de GAB representou melhor os dados experimentais para as três temperaturas e o modelo de Smith representou o pior ajuste dos dados experimentais. Verifica-se ainda, em relação aos modelos ajustados, que as constantes dos mesmos variam com a temperatura o que concorda com a afirmação de Kapsalis (1981), ao estudar a influência da histerese e temperatura nas isotermas de sorção. Observou-se, também, que o significado físico das constantes dos modelos estudados, não representaram o que seus autores propuseram, limitando-se unicamente a uma relação matemática entre umidade de equilíbrio e atividade de água.

Em resumo, pode-se dizer que todos os modelos testados representam razoavelmente bem as isotermas de dessorção em polpa de manga. Sendo que o modelo de GAB representou o melhor ajuste. Resultados semelhantes também foram obtidos por Almeida *et al.* (1999) ao determinarem a umidade de equilíbrio do gergelim (*Sesamum indicum L.*). Os dados dos resultados experimentais ajustados mediante os modelos matemáticos, foram graficados, gerando a Figura 4, que mostra, claramente, a influência da temperatura sobre a atividade de água do alimento.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros dos modelos matemáticos ajustados e dos coeficientes de determinação e erros médios relativos

Modelo	Temperatura (° C)	Parâmetros			R ²	P
		x _m	C	n		
BET	20	0,953	0,795	4	0,994	0,056
	40	46,80	0,010	4	0,986	0,071
	60	54,19	0,008	4	0,990	0,056
GAB	20	5,838	0,029	0,637	0,995	0,043
	40	1,624	0,058	0,687	0,988	0,048
	60	4,201	0,020	0,699	0,991	0,071
Halsey	20	0,093	0,918		0,982	0,042
	40	0,052	1,005		0,968	0,059
	60	0,062	0,909		0,973	0,052
Oswin	20	0,114	0,855		0,992	0,035
	40	0,076	0,821		0,982	0,066
	60	0,071	0,891		0,986	0,085
Smith	20	-0,018	0,213		0,979	0,075
	40	-0,021	0,155		0,966	0,095
	60	-0,024	0,154		0,965	1,166

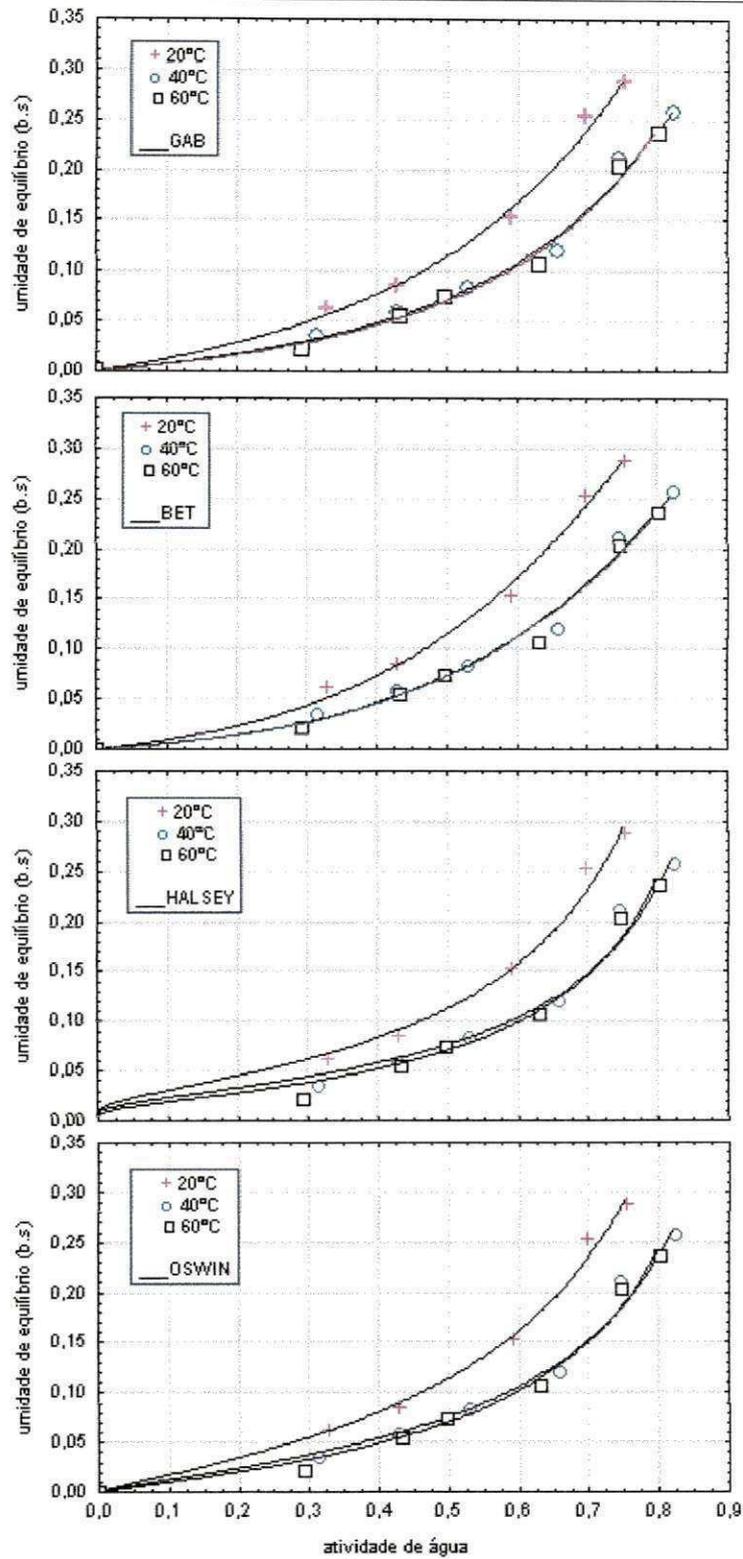


Figura 4 – Isotermas de desorção em polpa de manga nas temperaturas de 20, 40 e 60° C

4.3 – Calor de dessorção (q_{st})

O calor de sorção, determinado nesse estudo, é um importante parâmetro a ser obtido, porque através do mesmo, é possível se ter uma idéia sobre a demanda energética nos processos de desidratação e secagem de materiais biológicos.

As curvas de sorção ($\ln(a_w)$) versus $1/T$ (Figura 5) em função da umidade das amostras foram obtidas baseadas nos dados das curvas de equilíbrio higroscópico ajustadas através do modelo de GAB (melhor representação matemática do fenômeno de dessorção de umidade em polpa de manga). Os valores necessários para obtenção das curvas do calor dessorção são: o recíproco da temperatura ($1/T$, em Kelvin⁻¹) plotados no eixo das abscissas, e os valores do logarítmico neperiano das atividades de água ($\ln(a_w)$) plotados no eixo das ordenadas, para cada umidade de equilíbrio (Tabela 5). O calor de dessorção obtido para cada umidade, corresponde ao valor do coeficiente inclinação das retas, multiplicado pela constante universal dos gases (0,4618 kJ (kg K)⁻¹) conforme propõe a equação de Clausius-Clapeyron (Figura 5 e Tabela 6).

Tabela 5 – Valores do logarítmico neperiano das atividades de água para vários valores de umidade de equilíbrio

U_{eq} (b.s.)	Temperatura (° C)					
	20		40		60	
	a_w	$\ln(a_w)$	a_w	$\ln(a_w)$	a_w	$\ln(a_w)$
0,03	0,210	-1,56065	0,298	-1,21066	0,313	-1,16155
0,05	0,304	-1,19073	0,409	-0,89404	0,425	-0,85567
0,08	0,410	-0,89160	0,524	-0,64626	0,538	-0,61990
0,10	0,465	-0,76572	0,581	-0,54300	0,593	-0,52256
0,20	0,650	-0,43078	0,757	-0,27839	0,762	-0,27181
0,30	0,761	-0,27312	0,855	-0,15665	0,854	-0,15782
0,40	0,837	-0,17793	0,920	-0,08338	0,916	-0,08774

Tabela 6 – Resultado das regressões lineares das curvas do calor de sorção para cada U_{eq}

	U_{eq} (b.s.)						
	0,03	0,05	0,08	0,10	0,20	0,30	0,40
inclinação	-988,72	-830,37	-673,84	-603,38	-395,19	-287,23	-225,05
R^2	0,8667	0,8611	0,8493	0,8405	0,8107	0,7739	0,7466
q_{st} (kJ kg ⁻¹)	453,67	383,53	311,23	278,69	182,53	132,67	103,95

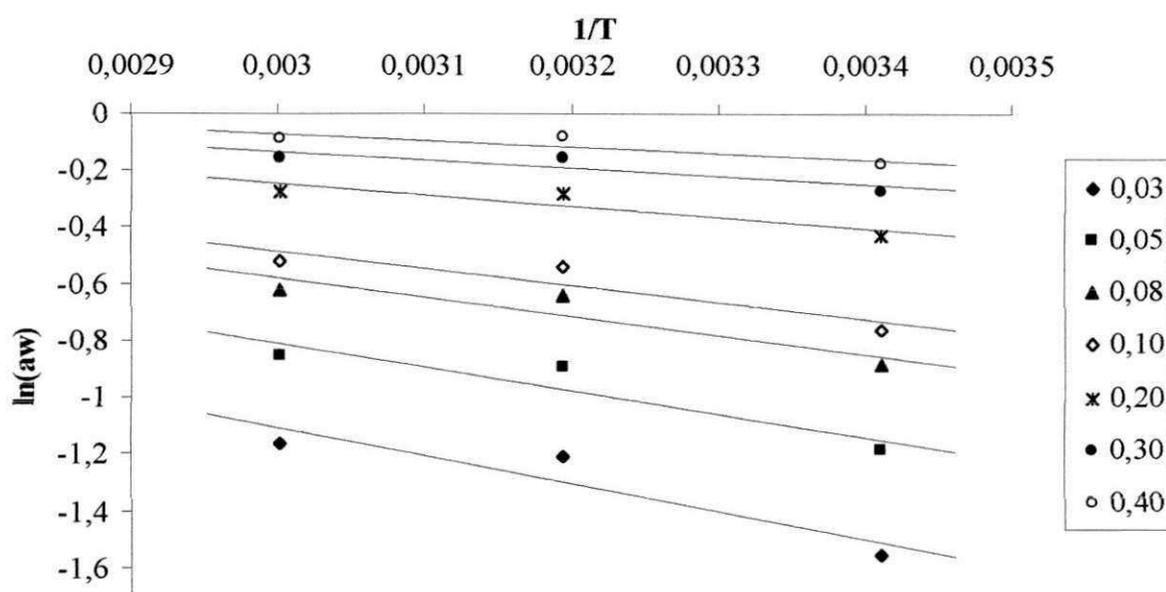


Figura 5 – Curvas do $\ln(a_w)$ versus $1/T$ baseadas na equação de Clausius-Clapeyron

Observando os dados da Tabela 6, nota-se um decréscimo do calor de dessorção com o aumento da umidade, ou seja, quanto menor a umidade da polpa mais energia é requerida para evaporar a água adsorvida ao produto. Resultado semelhante foi obtido por Wang e Brennan (1991) ao secarem batatas em quatro níveis de temperatura diferentes. Gouveia *et al.* (1999) ao estudarem as isotermas de dessorção e o calor de sorção do gengibre sem casca, também observaram o mesmo comportamento do calor de sorção. Um comportamento semelhante, também foi observado por Yoshida (1997) ao estudar a cinética de secagem do milho superdoce.

A melhor representação do calor de dessorção em função da umidade de equilíbrio foi obtida por meio do modelo exponencial de Tolaba e Suárez (1995). Os parâmetros calculados para este modelo foram: $k_1 = 0,5813$; $k_2 = 0,5805$ e $m_0 = 0,2549$; o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (P) para esse ajuste foram 0,960 e 0,082, respectivamente. Com base nesses valores, pode-se dizer que o modelo prediz, com precisão, os valores do calor de dessorção em polpa de manga em função da umidade de equilíbrio (Figura 6).

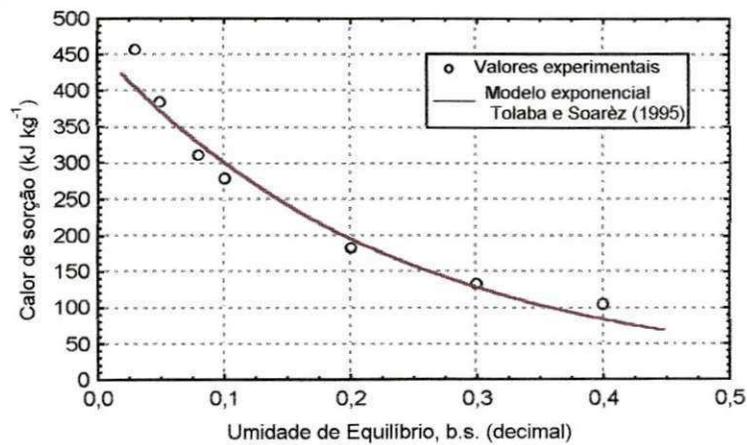


Figura 6 – Calor de dessorção em função da umidade da polpa de manga, dados ajustados pela equação de Tolaba e Soaréz (1995)

A proporcionalidade inversa do calor de dessorção q_{st} com a umidade de equilíbrio U_{eq} confirma o estudo de Iglesias e Chirife (1976), que atribuíram este comportamento ao processo de dessorção de umidade.

5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

1. O tempo gasto para as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente circundante diminui com o aumento da temperatura;
2. Dentre os modelos matemáticos estudados, o modelo tri-paramétrico de GAB se ajustou melhor aos dados experimentais das isotermas de dessecção com menor erro médio relativo e maior coeficiente de correlação;
3. O valor do calor de sorção diminui com a umidade da polpa de manga; o modelo exponencial de Tolaba e Soarèz pode ser usado para prever o calor de dessecção em função da umidade de equilíbrio;

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F.A.C.; FONSECA, K.S.; GOUVEIA, J.P.G. Secagem natural de gergelim e determinação da umidade de equilíbrio. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB. v.3, n.3, p.261-432, Set.-Dez., 1999.

AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. The temperature dependent of isosteric heat of sorption of some cereal grains. International Journal of Food Science and Technology, v.23, p.141-145, 1988.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 14 ed. Arlington, Virginia, 1984. 1v. (s.p.).

BECKER, H.A.; SALLANS, H.R. A study of the desorption isotherms of wheat at 5°C and 50°C. Cereal Chemistry, v.33, p.79-91, 1956.

BORGES, S.V.; CAL-VIDAL, J. Kinetics of water vapour sorption by drum-dried banana. International Journal of Food Science and Technology, v.29, p.83-90, 1994.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H.; TELLER F. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemistry Society, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 – a review. Journal of Food Technology, v.13, p.159-174, 1978.

DIOSADY, L.L.; RIZVI, S.S.H.; CAI, W. e JAGDEO, D.J. Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packaging. Journal of Food Science, v.61, n1, p.204-208, 1996.

Referências bibliográficas

DURAL, N.H. e HINES, A.L. A new theoretical isotherm equation for water vapor-food systems: multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. Journal of Food Engineering, v.20, n.1, p.75-96, 1993.

GÁL, S. Recent advances in techniques for determination of sorption isotherms. In. International Symposium, Glasgow, 1974. Proceedings... of an: London, Academic, p.139-154, 1975.

GOUVEIA, J.P.G. de.; ALMEIDA, F.A.C.; FERNANDEZ, F.R.; MURR, F.E.X. Estudo das isothermas de sorção e calor isostérico do gengibre sem casca. Anais... In: XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, julho, CD Rom, 1999.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of Research of the National of Standards A. Physics and Chemistry. v.81, n.1, p.89-96, 1977.

GUSTAFSON, R.J.; HALL, G.E. Equilibrium moisture content of shelled corn from 50 to 155 °F. Transactions of the ASAE, v.17, n.1, p.120-124, 1974.

HEIDELBAUG, N.D. e KAREL, M. Stability of low and intermediate moisture foods. In: GOLDBLITH, S.A.; REY, L.; ROTHMAYR, W.W. Freeze Drying and Advance Food Technology. New York: Academic Press, p.643-674, 1975.

IGLESIAS, H.A. e CHIRIFE, J. Isothermic hearts of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I. Analyses of the differential heart curves. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, v.9, p.116-122, 1976.

ISSE, M.G.; SCHUCHMANN, H.; SCHUBERT, H. Divided sorption isotherm concept: an alternative way to describe sorption isotherm data. v.16, n.2., p.147-157, 1993.

Referências bibliográficas

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L. e VOS, G. Physical properties of foods. Applied Science Publishers, London and New York, 1983.

KAPSALIS, J.G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B. (ed.). Water activity: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, v.9, p.173-213, 1981.

LABUZA, T.P.; KAAANANE, A. e CHEN, J.Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. Journal Food Science, v.50, p.385-391, 1985.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Moisture transfer properties of dry and semi moist foods. Journal of Food Science, Chicago, v.50., p.397-400, 1985.

MASKAN, M.; KARATAS, S. Sorption characteristics of whole pistachio nuts. Drying Technology, v.15, n.3 e 4, p.1119-1139, 1997.

OTHMER, D. Correlating vapor pressure and latente heat data. Industry Engineering Chemmistry, v.32, n.6, p.841, 1940.

PELEG, M. Assesment of a sumi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. Journal of Food Process Engineering, v.16., p.21-37, 1993.

PRADO, M.E.T.; PARK, K.J.; SALES, A.S.F. Kinetics of water vapour sorption by date. In: THE INTER-AMERICAN DRYING CONFERENCE (IADC), Proceedings..., Itu-SP, Brazil, 15-18 July, p.107-114, 1997.

SINÍCIO, R.; ROA, G. Curvas e equações de equilíbrio higroscópico para 15 produtos agrícolas. Revista Brasileira de Armazenamento, Viçosa, v.4, n.2, p.45-55, 1979.

Referências bibliográficas

SOPADE, P.A.; AJISEGIRI, E.S. Moisture sorption study on nigerian foods: maize and sorghum. Journal of Food Process Engineering, v.17, n.1, p.33-56, 1994.

TOLABA, M.P.; SUARÉZ, C. Expresiones analíticas para el cálculo de calores de sorción de cereales. In: I CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, Anais..., Campinas, SP, 1995

TREYBALL, R.E. Drying. In: Mass Transfer Operations. New York, McGraw-Hill, 1968. p.569-575.

Van der BERG, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: Engineering and Food. London, B.M.Mckenna, Elsevier Applied Science, v.1, p.311-321, 1984.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. Journal of Food Engineering, v.14, p.260-287, 1991.

YOSHIDA, C.M.P. Cinética de secagem do milho superdoce. Campinas: UNICAMP-SP, 1997. 149p. Dissertação de Mestrado