

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

**Coordenação de Engenharia Química/CCET**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



**MARINA CARVALHO CHAVES**

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E PROPRIEDADES  
TERMODINÂMICAS DE SORÇÃO DE ÁGUA DA  
MAZAMORRA DE QUINOA COM CAL**

São Luís

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

**Coordenação de Engenharia Química/CCET**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



**MARINA CARVALHO CHAVES**

**ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E PROPRIEDADES  
TERMODINÂMICAS DE SORÇÃO DE ÁGUA DA MAZAMORRA DE  
QUINOA COM CAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez

São Luís

2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Carvalho Chaves, Marina.

Isotermas de adsorção e propriedades termodinâmicas de sorção de água da mazamorra de quinoa com cal / Marina Carvalho Chaves. - 2018.

43 f.

Orientador(a): Harvey Alexander Villa Vélez.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2018.

1. Atividade de água. 2. Isotermas de sorção. 3. Propriedades termodinâmicas. 4. Quinoa. I. Villa Vélez, Harvey Alexander. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

**Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ**  
**Orientador – COEQ/CCET/UFMA**

**Prof.<sup>ª</sup>. Dr.<sup>ª</sup>. MARIA DA GLORIA ALMEIDA BANDEIRA**  
**DETEQI/CCET/UFMA**

**Prof. Dr. WENDELL FERREIRA DE LA SALLES**  
**DETEQI/CCET/UFMA**

**13 de julho de 2018**

**DADOS CURRICULARES****Marina Carvalho Chaves**

**NASCIMENTO** 21/08/1995 – SÃO LUÍS/MA

**FILIAÇÃO** Marcelino Eduardo Chaves Filho  
Sâmia de Fátima Carvalho Chaves

**2012/2018** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais, que são os maiores apoiadores e motivadores da minha jornada, e a minha irmã, que tenho como exemplo de dedicação aos estudos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, dou graças a Deus por ter sido da vontade dEle que eu chegasse até aqui.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Harvey, pela prontidão, pelo tempo disponibilizado e pelos ensinamentos compartilhados.

As minhas amigas e parceiras de curso, Ana Beatriz Almeida e Raíssa Feitosa, que foram cruciais durante todo o meu trajeto acadêmico, assim como Tallyta Leite que, apesar de ter mudado de curso, continuou presente, compartilhando ajuda e motivação.

Aos meus companheiros de experimento Julles e Mona Melissa, que me ajudaram nas práticas laboratoriais.

A minha família pelo apoio e acompanhamento incansáveis.

*“Meu filho, se você aceitar as minhas palavras e guardar no coração os meus mandamentos; se der ouvidos à sabedoria e inclinar o coração para o discernimento; se clamar por entendimento e por discernimento gritar bem alto; se procurar a sabedoria como se procura a prata e buscá-la como quem busca um tesouro escondido, então você entenderá o que é temer o Senhor e achará o conhecimento de Deus.”*

*Provérbios 2:1-5*

CHAVES, Marina C. **Isotermas de adsorção e propriedades termodinâmicas de sorção de água da mazamorra de quinoa com cal.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## RESUMO

Diante da necessidade de garantir estabilidade ao alimento, é importante estudar processos de conservação, como a secagem, uma vez que a quantidade de água livre contida em um alimento é um dos principais fatores para a presença de agentes deteriorantes. Nesse contexto, as propriedades termodinâmicas e as isotermas de sorção de água ganham notória importância na determinação de condições ideais de secagem, assim como de armazenagem, a posteriori. Para o conhecimento desses parâmetros, o objetivo deste trabalho foi determinar as umidades de equilíbrio da quinoa em diferentes condições de temperaturas (30, 45 e 60°C) e umidades relativas do ar (provenientes de seis soluções saturadas de ácido sulfúrico), empregando para tal, o método gravimétrico estático. Ainda, o trabalho objetivou a simulação das isotermas de adsorção e os cálculos das propriedades termodinâmicas de adsorção de água no material de estudo. As isotermas experimentais demonstraram proporção direta entre a umidade de equilíbrio e a atividade de água, sendo melhor representada pelo modelo de Oswin. Através do ajuste deste modelo aos dados experimentais, foram calculadas a variação de entalpia, a variação de entropia e a variação da energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio. As variações foram negativas no intervalo de umidade entre 0 e 0,1 kg/kg, b.s. com tendência crescente com o aumento de umidade, sugerindo que o processo de adsorção de água na mazamorra de quinoa com cal é exotérmico, dirigido pela variação de entalpia e espontâneo.

**Palavras-chave:** Quinoa, propriedades termodinâmicas, isotermas de sorção, atividade de água.

CHAVES, Marina C. **Water adsorption isotherms and thermodynamics properties of quinoa mazamorra with lime**. 2018. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### ABSTRACT

To ensure food stability, it is important to study conservation processes, as drying, especially because one of the factors that acts to food deterioration is the excess free water present in it. Thermodynamics properties and sorption isotherms arise in this context since they are parameters of ideal conditions in conservation and storage processes. The purpose of this work was to determine the quinoa humidity content in equilibrium by the static gravimetric method at three temperatures (30, 45 and 60°C) and at different relative humidity environments provided by six acid solutions. Also, this study aims to simulate the adsorption isotherms and to calculate the thermodynamic properties of the water adsorption on quinoa. The experimental isotherms showed a direct proportion between equilibrium humidity and water activity, with best representation of the Oswin model. Fitting this model to the experimental data, the variation of enthalpy, entropy and Gibbs free energy as function of humidity content were calculated. The variations were negatives in the interval 0 to 0.1 kg/kg, b.s. of humidity, suggesting that water adsorption process on quinoa mazamorra with lime is exothermic, driven by enthalpy and spontaneous.

**Keywords:** Quinoa, thermodynamic properties, sorption isotherms, water activity.

**LISTA DE FIGURAS**

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Evolução das Exportações da quinoa produzida no Peru (2008 - 2016). .....  | 5  |
| Figura 2 – Isoterma de sorção de um produto alimentício típico, com histerese. ....   | 8  |
| Figura 3 – Unidade usada contendo a amostra do material e a solução ácida.....  | 14 |
| Figura 4 – Mini Incubadora B.O.D. NT 703. ....  | 14 |
| Figura 5 – Unidades experimentais dispostas na mini incubadora B.O.D. NT 703.....   | 16 |
| Figura 6 – Isotermas de adsorção da mazamorra de quinoa nas temperaturas de 30°C (●), 45°C (■) e 60°C (▲) e os valores simulados pelo modelo de Oswin (-).....                    | 20 |
| Figura 7 – Variação da entalpia de adsorção de água em mazamorra de quinoa. ....  | 23 |
| Figura 8 – Variação de entropia da adsorção de água em mazamorra de quinoa.....   | 24 |
| Figura 9 – Variação da energia livre de Gibbs da adsorção de água em mazamorra de quinoa. ....  | 25 |
| Figura 10 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para valores de umidade de equilíbrio entre 0,01 (curva inferior) e 0,1 (curva superior) kg/kg, b.s. .... | 25 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Valores nutricionais em 100g de peso seco de produtos selecionados. ....   | 4  |
| Tabela 2– Atividades de água relativas a diferentes concentrações de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e temperaturas. ....  | 15 |
| Tabela 3 – Umidade de equilíbrio e atividade de água da mazamorra de quinoa com cal a 30, 45 e 60 °C. ....  | 19 |
| Tabela 4 – Parâmetros estimados e resultados estatísticos dos modelos matemáticos utilizados no ajuste das isotermas de adsorção nas temperaturas de 30, 45 e 60°C..... | 21 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|            |   |
|------------|---|
| $A_w$      | Atividade de água   |
| $P$        | Pressão de vapor relativa de equilíbrio da água em um sistema   |
| $P_0$      | Pressão de vapor relativa de equilíbrio da água pura  |
| $X_e$      | Teor de água em equilíbrio  |
| $X_m$      | Teor de água da monocamada molecular  |
| $C$        | Constante relacionada ao calor de sorção na monocamada das equações de BET e GAB                        |
| $K$        | Constante relacionada ao calor de sorção na multicamada em comparação com a água pura da equação de GAB |
| $A$        | Constante dos modelos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife                       |
| $B$        | Constante dos modelos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife                       |
| $Q_s$      | Calor isotérico de sorção   |
| $q_s$      | Calor isotérico de sorção líquido, igual à variação de entalpia ( $\Delta H$ )                          |
| $H_L$      | Entalpia de vaporização da água pura  |
| $R$        | Constante universal dos gases   |
| $T$        | Temperatura absoluta  |
| $\Delta S$ | Variação de entropia  |
| $\Delta G$ | Variação da energia livre de Gibbs  |
| $M_U$      | Massa úmida   |
| $M_S$      | Massa seca  |
| $R^2$      | Coefficiente de correlação  |
| $RMSE$     | Raiz quadrada do erro médio quadrático  |
| $y$        | Valores experimentais   |
| $y^*$      | Valores estimados   |
| $\bar{y}$  | Média dos valores experimentais   |
| $N$        | Quantidade de valores experimentais   |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| FICHA CATALOGRÁFICA .....              | ii        |
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....                | iii       |
| DADOS CURRICULARES .....               | iv        |
| DEDICATÓRIA.....                       | v         |
| AGRADECIMENTOS .....                   | vi        |
| EPÍGRAFE .....                         | vii       |
| RESUMO .....                           | viii      |
| ABSTRACT .....                         | ix        |
| LISTA DE FIGURAS .....                 | x         |
| LISTA DE TABELAS .....                 | xi        |
| LISTA DE SÍMBOLOS .....                | xii       |
| SUMÁRIO.....                           | xiii      |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>              | <b>1</b>  |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>               | <b>3</b>  |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....                | 3         |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....        | 3         |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>   | <b>4</b>  |
| 3.1 QUINOA .....                       | 4         |
| 3.2 ATIVIDADE DE ÁGUA.....             | 5         |
| 3.3 ISOTERMAS DE SORÇÃO .....          | 6         |
| 3.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....  | 11        |
| <b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>      | <b>13</b> |
| 4.1 MATERIAL .....                     | 13        |
| 4.1.1 MAZAMORRA DE QUINOA COM CAL..... | 13        |
| 4.1.2 ÁCIDO SULFÚRICO .....            | 13        |
| 4.2 LOCAL DO EXPERIMENTO .....         | 13        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.3 INSTRUMENTOS E EQUIPAMENTOS .....               | 13        |
| 4.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL .....                    | 13        |
| 4.3.2 MINI INCUBADORA B.O.D. NT 703.....            | 14        |
| 4.3.3 BALANÇA.....                                  | 15        |
| 4.3.4 SOFTWARE EXCEL.....                           | 15        |
| 4.4 PROCEDIMENTO .....                              | 15        |
| 4.4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO ..... | 15        |
| 4.4.2 PREPARO DA UNIDADE EXPERIMENTAL.....          | 16        |
| 4.4.3 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO .....    | 17        |
| 4.4.4 MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO.....        | 17        |
| 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....                       | 17        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>               | <b>19</b> |
| 5.1 UMIDADE DE EQUILÍBRIO .....                     | 19        |
| 5.2 MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....       | 20        |
| 5.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS .....               | 22        |
| <b>6 CONCLUSÃO.....</b>                             | <b>26</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                            | <b>27</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A quinoa "*Chenopodium quinoa Willd*", é uma planta que se encontra presente na Cordilheira dos Andes há mais de 7.000 anos, sendo um alimento importante na dieta dos povos pré-colombianos. Estes foram os responsáveis pela sua seleção, manutenção e distribuição, bem como a sua adaptação a distintas zonas agroecológicas da região. Devido ao seu alto valor nutritivo, os povos indígenas e pesquisadores referenciam este produto como o "grão de ouro do Andes". A partir deste alimento, são produzidos de forma artesanal farinhas, bolos, pães e suplementos alimentícios. A mazamorra de quinoa com cal é um produto derivado da quinoa, submetido aos processos de vaporização, seleção, pré-cozimento e moagem. Em seu conteúdo, há presença de proteínas com quantidade equilibrada de aminoácidos essenciais, como a lisina. Esta é responsável pelo desenvolvimento cerebral nos primeiros anos da infância e não é encontrada em vegetais. Contém, ainda, fitoestrógenos que evitam complicações de saúde causadas pela falta do hormônio estrógeno, principalmente em mulheres na menopausa. Além disso, a mazamorra de quinoa ajuda a fortalecer dentes e ossos, evitando a osteoporose (SALCEDO; SANTIVANEZ, 2014).

De maneira similar à maioria dos produtos da indústria agrícola, os diferentes componentes orgânicos presentes na quinoa encontram-se misturados com a água interna do material. Esse fato induz a aplicação de métodos de conservação, como a secagem, que oferecem facilidade de transporte, concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento em qualquer época do ano. O teor de umidade final é uma informação indispensável para modelar e modificar a escala de equipamentos em nível industrial e, devido à complexidade dos alimentos, a relação que existe entre o teor de umidade de equilíbrio e a atividade de água dos alimentos é amplamente pesquisada. Para elucidar esse fenômeno em sistemas complexos, como é o caso de alimentos, estudos experimentais são necessários para o fornecimento de informações acerca do estado higroscópico da estrutura amorfa em frutas e cereais, por exemplo (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004).

O tempo de conservação de um alimento varia de forma arbitrária com seu teor de água livre que, por sua vez, é indicado pela atividade de água. As chamadas curvas de sorção são isotermas que relacionam a atividade de água com a unidade relativa em equilíbrio, e, ao estudá-las, é possível fornecer informações relevantes para o processamento e análise de produtos biológicos, no que diz respeito à qualidade e estabilidade dos mesmos (PARK; BIN; BROD, 2001).

Atualmente, existem diversos modelos matemáticos que podem representar as

isotermas de sorção. Esses modelos são classificados como teóricos, semi-empíricos e empíricos. Aqueles que são baseados na cinética da monocamada, multicamada e camada condensada encontram-se dentro dos modelos teóricos, cujos parâmetros são funções das propriedades físicas do material. Através dos modelos teóricos e dos dados de isotermas de sorção, podem ser calculadas as propriedades termodinâmicas da água que são ferramentas empregadas para determinar as interações água/material na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, fornecendo informações úteis na avaliação das operações unitárias no processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008; PÉREZ-ALONSO et al., 2006).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Calcular as propriedades termodinâmicas de sorção da água de mazzamorra de quinoa com cal através de suas isotermas de adsorção.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar experimentalmente o conteúdo de umidade de equilíbrio de mazzamorra de quinoa com cal em função da atividade de água e temperatura;
- Avaliar a aplicação de modelos teóricos e empíricos, na simulação das isotermas de sorção de mazzamorra de quinoa com cal;
- Estudar os mecanismos que favorecem a transferência de massa dentro do material de estudo;
- Determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água do material de estudo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Quinoa

A quinoa é uma planta, de nome científico "*Chenopodium quinoa* Willd", que se originou nos arredores do Lago Titicaca, na região da Cordilheira dos Andes (América do Sul), há mais de 7 mil anos. Os povos Pré-Colombianos foram responsáveis pelo início de sua seleção, manutenção e distribuição. A planta é herança cultural de todos os países que fazem parte da região dos Andes e é símbolo de segurança e soberania alimentar, tendo em vista seu fácil cultivo, alta capacidade de adaptação e desejável valor nutricional (SALCEDO; SANTIVANEZ, 2014).

Uma das qualidades destacáveis da quinoa é sua versatilidade como cultura adaptável a diferentes tipos climáticos e geográficos, principalmente quanto à necessidade de água, podendo sobreviver em solos com baixa umidade. Além disso, sua semente serve de alimento pertencente ao grupo alimentar dos cereais, sendo, no entanto, detentora de maiores níveis de proteínas, fibras dietéticas e minerais como ferro, magnésio e zinco (SALCEDO; SANTIVANEZ, 2014). De acordo com comparação feita pela Câmara de Comércio Suíço-Brasileira (Tabela 1), a quinoa possui as maiores quantidades de potássio, ferro e proteína em relação ao milho, trigo, arroz, por exemplo. Quanto aos outros nutrientes analisados na Tabela 1, a quinoa apresenta uma das maiores quantidades por 100 g do produto (BÜHLER, 2015).

Tabela 1 - Valores nutricionais em 100g de peso seco de produtos selecionados.

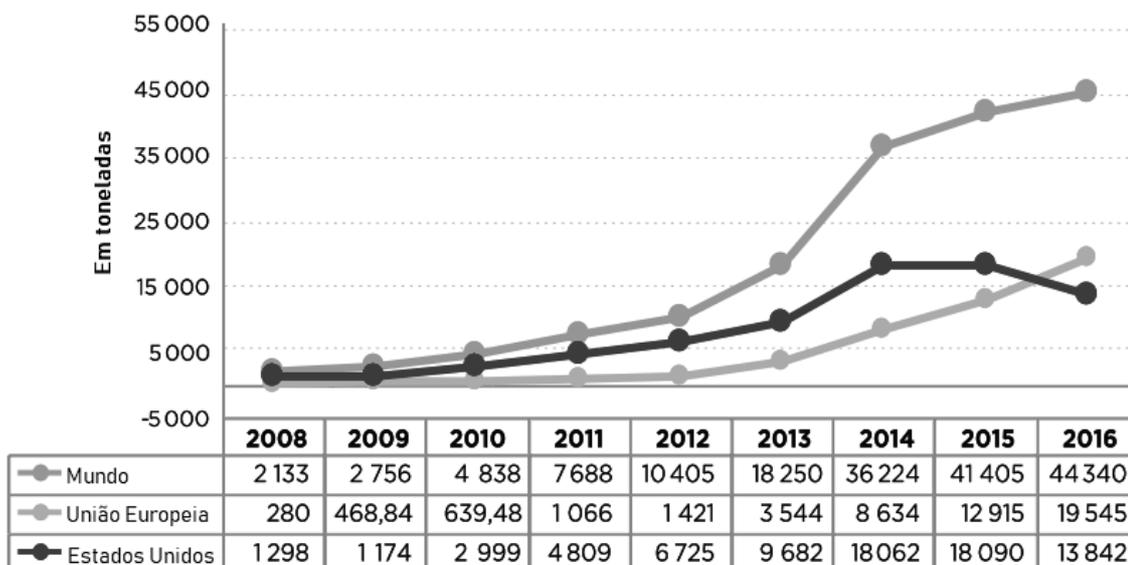
|               | Quinoa | Milho | Trigo | Arroz |
|---------------|--------|-------|-------|-------|
| Cálcio (mg)   | 148,7  | 17,1  | 50,3  | 6,9   |
| Fósforo (mg)  | 383,7  | 292,6 | 467,7 | 292,6 |
| Magnésio (mg) | 249,6  | 137,1 | 169,4 | 73,5  |
| Potássio (mg) | 926,7  | 377,1 | 578,3 | 118,3 |
| Ferro (mg)    | 13,2   | 2,1   | 3,6   | 0,7   |
| Proteínas (g) | 16,6   | 10,2  | 14,3  | 10,2  |

Fonte: Bühler (2015), adaptada.

A produção da quinoa está majoritariamente centralizada nos países Bolívia, Peru e Equador, sendo estes responsáveis por aproximadamente 80% da produção mundial, segundo dados do FAOSTAT (2014). No entanto, devido ao aumento da demanda desse grão em países desenvolvidos como Estados Unidos, Canadá e Japão, a produção do mesmo tem alcançado outros continentes e já é possível encontrar cultivos experimentais na Ásia, Europa

e África (SALCEDO; SANTIVÁÑEZ, 2014). O Peru tornou-se o maior produtor de quinoa do mundo e, apesar do consumo interno ser maior, suas exportações mostram crescimento notório entre 2008 e 2016, segundo boletim elaborado pelo Ministério de Agricultura e Irrigação do Peru, conforme apresentado na Figura 1 (ROMERO, 2017).

Figura 1 - Evolução das Exportações da quinoa produzida no Peru (2008 - 2016).



Fonte: Romero (2017), adaptada.

Nos países da região dos Andes, a quinoa é produzida em altitudes consideravelmente superiores às altitudes médias das localidades para as quais o cereal é exportado. Levando isso em consideração, a capacidade de adsorção de umidade pelo produto merece destaque no que diz respeito às condições de embalagem e estocagem, visando a adequação do teor de umidade ao valor imposto por lei, o qual evita a existência e proliferação de agentes deteriorantes e contaminantes (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2016).

### 3.2 Atividade de Água

A presença de água nos alimentos é o fator que mais influencia a sua alteração. Faz-se necessário, portanto, obter uma relação real do impacto da água nas reações deteriorantes nos alimentos e, para isso, usa-se o conceito de atividade de água, que está diretamente relacionado à proliferação e ao metabolismo dos micro-organismos, assim como, às reações hidrolíticas. A água presente nos alimentos pode estar estruturada de duas formas: ligada ao material orgânico ou livre. A atividade de água indica quão intensamente os componentes

sólidos estão ligados às moléculas de água e, conseqüentemente, a quantidade de água disponível para uso bacteriano e de outros agentes deteriorantes (GAVA; DA SILVA; FRIAS, 2009).

A água livre em um alimento é mais evidenciada pela pressão de vapor relativa da água presente no alimento do que pela sua concentração no mesmo, ou seja, pelo teor de umidade. Isso se dá ao fato de que há mais importância no seu estado físico-químico do que em sua quantidade absoluta no alimento, que é o total da água livre, combinada, em forma cristalina, etc. (GAVA et al., 2009). A atividade de água,  $A_w$ , por definição em baixas temperaturas e pressões, é igual ao quociente entre a pressão de vapor relativa de equilíbrio da água em um sistema,  $P$ , e a pressão de vapor relativa de equilíbrio da água pura,  $P_0$ , referentes a uma mesma temperatura (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008).

$$\square A_w = \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

Em um ambiente fechado em equilíbrio, há uma relação entre a atividade de água de um alimento e a umidade relativa do ar no qual este alimento se encontra, sendo a umidade relativa igual a 100 vezes a atividade de água. A umidade relativa do ar interfere diretamente na quantidade de água absorvida por um alimento. A relação que existe entre a umidade de equilíbrio de um material sólido, a atividade de água e a temperatura do sistema pode ser representada graficamente nas chamadas isotermas de sorção (CYNTHIA, 2000).

Dessa forma, o conhecimento das isotermas de sorção dos alimentos é imprescindível para os processos de conservação dos alimentos. O princípio desses processos reside no objetivo de tornar indisponível a água livre presente no alimento aos agentes deteriorantes. Essa indisponibilização da água pode acontecer de diversas formas, a listar: por secagem, por congelamento, pela adição de eletrólitos ou até mesmo pela combinação de dois ou mais métodos, como o spray drying. A desidratação, por exemplo, pode ser otimizada compreendendo as isotermas de adsorção e dessorção, da umidade máxima do ar de secagem e da atividade de água máxima aceita no produto, assim como parâmetros termodinâmicos, como o requerimento energético para a secagem (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

### 3.3 Isotermas de Sorção

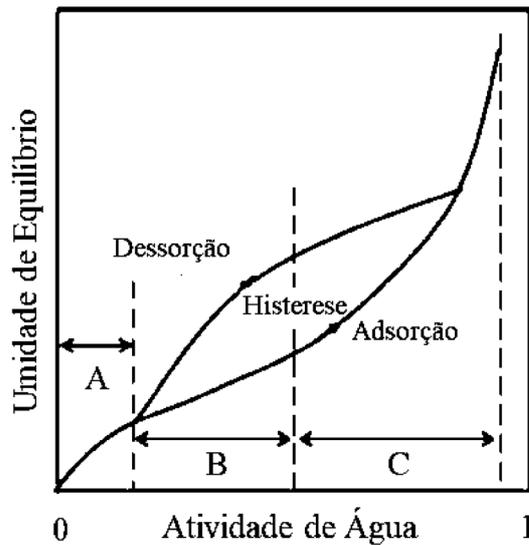
A tendência de um material biológico exposto a um ambiente é de perder (dessorção) ou ganhar (adsorção) água para adequar sua atividade de água à condição de

equilíbrio. O equilíbrio é obtido quando a pressão parcial de água do material se iguala à pressão de vapor do ar no qual está inserido. As isotermas de sorção são curvas que representam o comportamento da atividade de água de um material quando água é desorvida e/ou adsorvida do mesmo a uma temperatura constante (OLIVEIRA; CIRILLO; BORGES, 2015; TREYBAL, 1980).

As isotermas de adsorção e desorção raramente percorrem o mesmo caminho. A segunda costuma apresentar valores superiores de umidade de equilíbrio em relação a primeira, a uma certa atividade de água. Essa diferença é denominada de histerese e pode ocorrer devido à condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície, mudança de fase, entre outros fatores (PAGLARINI et al., 2013). Na Figura 2, pode-se observar tal comportamento.

Uma isoterma pode ser tipicamente dividida em três regiões, como também pode ser visto na Figura 2. A região A é caracterizada pela água fortemente ligada aos compostos polares e hidrofílicos do material, incluindo as chamadas água estrutural e água da monocamada. Esta água não é congelável, não está disponível para reações químicas e apresenta calor de vaporização muito superior ao da água pura. Na região B, a ligação entre as moléculas de água e o material é mais fraca do que na primeira região, e o calor de vaporização da água é levemente superior ao da água pura. A água dessa região é considerada de transição entre a água ligada aos compostos orgânicos e a água livre, a qual está presente na região C. A água livre é mantida nos vazios entre os compostos ou fracamente ligada a eles (LEMUS, 2011).

Figura 2 – Isoterma de sorção de um produto alimentício típico, com histerese.



Fonte: LEMUS (2011), adaptada.

Há, preferencialmente, dois métodos para determinação das isotermas de sorção: o método higrométrico e o gravimétrico. No método higrométrico, mantém-se constante o teor de água do material até que a umidade relativa do ar encontre o equilíbrio e utiliza-se higrômetro ou manômetro para medir a atividade de água. Já no método gravimétrico, os parâmetros do ar, temperatura e atividade de água, permanecem constantes até que a umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio, sendo que o ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estagnado (método estático). Em ambos os métodos, no entanto, há dificuldade na determinação experimental dos pontos de baixa e alta atividade de água, devido à limitação dos aparelhos de medição em baixos valores e ao desenvolvimento de fungos nos casos de alta atividade de água (COSTA, L. M.; RESENDE; DE OLIVEIRA, 2015; OLIVEIRA et al., 2015)

Diante da dificuldade experimental, diversos modelos matemáticos foram propostos com a finalidade de prever as isotermas de sorção. A vantagem adquirida com estes modelos está no fato de que com poucos pontos experimentais, é possível construir a curva de sorção cuja extrapolação resulta nos valores de atividade de água das zonas de difícil determinação. Da mesma forma, a isoterma pode ser amplamente usada para determinar as condições ambientais favoráveis que incrementam vida útil aos produtos alimentícios, relacionando estas condições com os menores valores de atividade de água que não comprometam os aspectos sensoriais dos alimentos (COSTA, L. M. et al., 2015).

Difícilmente um mesmo modelo é adequado para diferentes tipos de alimentos ou intervalos de atividade de água, por este motivo, há uma variedade de desenvolvimentos matemáticos em busca da melhor descrição para cada sistema. Alguns desses modelos foram embasados em mecanismos teóricos de adsorção, enquanto outros têm caráter empírico ou derivativos de outros modelos mais complexos. Ainda é possível encontrar representações lineares dentro de certos limites de atividade de água (LEMUS, 2011).

Os modelos mais comuns usados para prever isothermas de sorção de produtos alimentícios são, entre os teóricos, o modelo de BET e o de GAB; e entre os empíricos, os modelos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife.

A equação de BET (Equação 2), proposta por Brunauer, Emmett e Teller, é um método eficaz para estimar a quantidade de água ligada a sítios polares específicos em alimentos desidratados. Além disso, é considerada a base teórica da interpretação das isothermas de sorção em multicamadas. No entanto, ao adaptar-se a equação linearizada desse modelo em dados experimentais, observa-se uma falta de linearidade em regiões de atividade de água fora do intervalo de 0,05 a 0,45. Esse fato limita a aplicabilidade do modelo à determinação da área superficial, preferencialmente (LEMUS, 2011).

O modelo de BET surgiu a partir de três principais suposições, as quais (LEMUS, 2011):

- i. A taxa de condensação na primeira camada é igual à taxa de evaporação da segunda camada;
- ii. Mesma energia de ligação de todas as moléculas de adsorbato na primeira camada;
- iii. A energia de ligação do adsorbato nas outras camadas é igual à energia de ligação do adsorbato puro.

$$\square X_e = \frac{X_m C A_w}{(1 - A_w)[1 + (C - 1)A_w]} \quad (2)$$

onde  $X_e$  é o teor de água em equilíbrio, em base seca (kg/kg);  $X_m$  é o teor de água da monocamada molecular (kg/kg);  $A_w$  é a atividade de água e  $C$  é uma constante relacionada ao calor de sorção na monocamada (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2016).

O modelo de GAB (Equação 3), proposto independentemente por Guggenheim, Anderson e De Boer, é um refinamento de outros dois modelos teóricos, sendo um deles o de BET. Além de ter sido derivado de fontes confiáveis, o modelo é vantajoso por apresentar boa

descrição do processo de sorção em um amplo intervalo de atividade de água (0 – 0,9); por representar adequadamente uma considerável parcela dos produtos alimentícios; por ter parâmetros com significância física do processo de sorção e por descrever os efeitos térmicos sobre as isotermas. Os autores desse modelo basearam-se na suposição de que o estado das moléculas do adsorbato na segunda camada é idêntico ao de camadas superiores, mas diferente do estado líquido (puro) (LEMUS, 2011).

$$X_e = \frac{X_m C K A_w}{(1 - K A_w)[1 + (C - 1) K A_w]} \quad (3)$$

onde  $K$  é uma constante relacionada ao calor de sorção na multicamada em comparação com a água pura (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2016).

Sobre os modelos empíricos, Halsey (Equação 4) desenvolveu sua equação para uma condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície; Oswin (Equação 5) baseou-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoideal, conseguindo uma expressão de apenas duas constantes e de fácil linearização; Henderson (Equação 6) usou ajuste exponencial para sua equação; Chung-Pfost (Equação 7) basearam-se na premissa que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o conteúdo de umidade e Iglesias-Chirife (Equação 8) encontraram um modelo adequado para alimentos com alto teor de açúcar (LEMUS, 2011; PARK; CORNEJO; FABBRO, 2008).

$$X_e = \left( \frac{-A}{\ln A_w} \right)^{\frac{1}{B}} \quad (4)$$

$$X_e = A \left( \frac{A_w}{1 - A_w} \right)^B \quad (5)$$

$$X_e = \left( \frac{-\ln(1 - A_w)}{A} \right)^{\frac{1}{B}} \quad (6)$$

$$X_e = A + B(\ln A_w) \quad (7)$$

$$X_e = A + B \left( \frac{A_w}{1 - A_w} \right) \quad (8)$$

Onde  $A$  e  $B$  são constantes dos respectivos modelos (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008; LEMUS, 2011; PARK et al., 2001; PARK et al., 2008; PUMACAHUA-RAMOS et al., 2016).

### 3.4 Propriedades Termodinâmicas

Juntamente com as isotermas de sorção, as propriedades termodinâmicas da água formam um meio útil para o estudo das interações das moléculas da água com o material (VILLA-VÉLEZ et al., 2012). A partir delas, determinam-se as condições favoráveis para secagem, o ponto de alcance máximo de estabilidade, o teor de umidade ótimo e o menor requerimento energético para o processo. Além disso, são importantes no design e otimização de equipamentos de secagem (COSTA et al., 2014).

Uma das propriedades termodinâmicas de grande valia para o estudo de sorção de água em alimentos é calor isotérico de sorção ( $Q_s$ ).  $Q_s$  é definido como a variação total de entalpia molar durante a mudança de fase do vapor de água para água sorvida, determinando o efeito da temperatura na atividade de água. Ou seja, conhecendo o calor de sorção e a atividade de água a uma certa temperatura, é possível calcular a atividade de água em outra temperatura de interesse e ainda estimar o requerimento energético durante o processo de secagem (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008).

O calor isotérico de sorção pode ser calculado indiretamente através da equação de Clausius-Clapeyron, utilizando dois ou mais valores de atividade de água relacionada a diferentes temperaturas. Relacionando  $Q_s$  com a umidade de equilíbrio do alimento, é possível ter uma ideia da quantidade de água ligada aos compostos sólidos. O calor de sorção da água adsorvida em um alimento aumenta quando o teor de umidade diminui, a uma faixa de atividade de água na qual o calor de sorção é próximo ao calor latente de vaporização da água pura (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008).

$Q_s$  representa a soma do calor isotérico líquido ( $q_s$ ) ou variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e a entalpia de vaporização da água pura ( $H_L$ ). O calor líquido é obtido pela equação integrada de Clausius-Clapeyron, exibida na Equação 9.

$$q_s = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{A_{w2}}{A_{w1}} \right) \quad (9)$$

onde  $R$  é a constante universal de gases;  $A_{w1}$  e  $A_{w2}$  são as atividades de água às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente (PUMACAHUA-RAMOS et al., 2016).

Outro parâmetro termodinâmico de importante estudo no processo de sorção é a entropia. A variação de entropia ( $\Delta S$ ), calculada pela equação 10, relacionando as forças de atração e repulsão do sistema e é proporcional à quantidade de sítios de sorção disponíveis no material, indicando a mobilidade das moléculas de água presentes no produto, sendo indicador do nível de desordem na interação entre a água e o soluto. Além disso, esta propriedade pode ser usada para informar sobre o processamento, dissolução e cristalização do produto (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2008; RAMIREZ ASCHERI et al., 2009; VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

$$\ln A_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Uma terceira propriedade termodinâmica a ser determinada durante o processo de sorção de água nos alimentos é a Energia Livre de Gibbs. A variação dessa energia ( $\Delta G$ ), calculada pela Equação 11, fornece informação da afinidade entre o soluto e a água e é relacionada ao nível de espontaneidade do processo. Caso a variação seja negativa, o processo ocorre de forma espontânea, sendo o contrário verdadeiro. Variações positivas da Energia de Gibbs durante adsorção indicam espontaneidade do processo oposto, no caso a dessorção (VILLA-VÉLEZ et al., 2015).

$$\Delta G = RT \ln A_w \quad (11)$$

As propriedades termodinâmicas são afetadas diretamente pela variação da temperatura durante os processos de sorção. Em geral, a taxa de adsorção diminui com o aumento de temperatura. Ao se diminuir o número de moléculas adsorvidas, com o aumento de temperatura, a variação de entropia irá diminuir, ao mesmo tempo que, durante a adsorção, o sistema água-soluto torna-se mais ordenado, caracterizando uma variação de entropia negativa. Se o processo for espontâneo, energia de Gibbs negativa, então o calor de sorção será negativo e, então, o processo de adsorção será exotérmico, por conseguinte, a dessorção será endotérmica. Dessa forma, a temperatura pode afetar vários fatores ao mesmo tempo (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Material**

#### **4.1.1 MAZAMORRA DE QUINOA COM CAL**

A mazamorra de quinoa com cal é um tipo de farinha contendo quinoa, extrato de cal e sal iodado. A que foi usado neste experimento foi produzida e envasada por PLANTA PROCESADORA DE CULTIVOS ANDINOS Y ALTOANDINOS S.A.C., localizado na cidade de Juliaca, Peru. Foi armazenada em estufa no local de experimento e sua validade é de até 21 de agosto de 2018.

#### **4.1.2 ÁCIDO SULFÚRICO**

Solução de ácido sulfúrico 95% PA, fabricado pela empresa Quimex com validade de até 1 de dezembro de 2018 (Lote: A00185).

### **4.2 Local do experimento**

O experimento foi realizado no Laboratório de Ensino e Pesquisa de Engenharia Química (LEPEQ), situado na Universidade Federal do Maranhão, Campus Bacanga, São Luís-MA.

### **4.3 Instrumentos e equipamentos**

#### **4.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL**

Foram utilizados recipientes herméticos devidamente identificados, como mostra a Figura 3, para propiciar um ambiente fechado às soluções de ácido sulfúrico e amostras do material. Devido ao poder de corrosão da solução ácida, cada recipiente contém um conjunto de três pedaços de tubo PVC e um pedaço de tela plástica em malha para que as amostras fiquem suspensas, sem contato com a solução. As amostras foram dispostas em copos descartáveis de café (50 mL).

Figura 3 – Unidade usada contendo a amostra do material e a solução ácida.



Fonte: Própria autora (2018).

#### 4.3.2 MINI INCUBADORA B.O.D. NT 703

O equipamento usado para que as unidades contendo as amostras se mantenham a temperaturas constantes foi a mini incubadora B.O.D. NT 703. Esta tem como faixa de trabalho o intervalo de 5 a 60 °C, acurácia de  $\pm 0,2$  °C a 37 °C e  $\pm 0,3$  °C a 45 °C e uniformidade de  $\pm 1,0$  °C a 20 °C,  $\pm 0,5$  °C a 37 °C e  $\pm 1,2$  °C a 45 °C. Além disso, possui dimensões de 512×650×915 mm (largura, profundidade e altura, respectivamente), 35 kg e 130 L de capacidade. Sua tensão e potência é de 110 ou 220 V (200W) e frequência de 50 Hz. A incubadora, ainda, usa o sistema de ventilação forçado quente e frio no sentido vertical. A Figura 4 mostra o equipamento mencionado.

Figura 4 – Mini Incubadora B.O.D. NT 703.



Fonte: Própria autora (2018).

### 4.3.3 BALANÇA

Para as pesagens, foi utilizado balança de precisão, modelo BL320H, produzida por SHIMADZU DO BRASIL COMÉRCIO LTDA em 2015. Tem como faixa de trabalho o intervalo de 0,02 a 320 g, leitura de 0,01 g e valor de aferição de 0,001 g.

### 4.3.4 SOFTWARE EXCEL

A plotagem das isotermas, os ajustes dos modelos matemáticos propostos e os cálculos dos parâmetros estatísticos foram feitos através do software Microsoft® Excel® 2016 MSO (16.0.9226.2126) 32 bits.

## 4.4 Procedimento

### 4.4.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO

Foram preparadas soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em seis diferentes concentrações. Para cada concentração, preparou-se 100 mL de solução, obedecendo as seguintes proporções em volume: 30%, 40%, 50%, 60%, 70% e 80% de ácido concentrado. O restante do volume foi completado com água destilada.

Para cada concentração da solução ácida, há um valor de atividade de água relacionada quando a solução está em condições de saturação com o ar, a determinada temperatura (RAO; RIZVI; DATTA, 2005). A Tabela 2 mostra atividades de água conhecidas relativas a diferentes condições de concentração de  $H_2SO_4$  e temperatura.

Tabela 2– Atividades de água relativas a diferentes concentrações de  $H_2SO_4$  e temperaturas.

| $H_2SO_4$ %<br>(v/v) | Atividade de água ( $a_w$ ) |        |        |
|----------------------|-----------------------------|--------|--------|
|                      | 30 °C                       | 45 °C  | 60 °C  |
| 5                    | 0,9808                      | 0,9812 | 0,9818 |
| 20                   | 0,8814                      | 0,8839 | 0,8882 |
| 30                   | 0,7549                      | 0,7629 | 0,7711 |
| 40                   | 0,5711                      | 0,5866 | 0,5989 |
| 50                   | 0,3574                      | 0,3765 | 0,3936 |
| 60                   | 0,1677                      | 0,1834 | 0,1988 |
| 70                   | 0,0470                      | 0,0548 | 0,0611 |
| 80                   | 0,0059                      | 0,0077 | 0,0103 |

Fonte: Rao; Peng et al., (2017); Rizvi (2005).

#### 4.4.2 PREPARO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Para cada recipiente, foram adicionados três pedaços de tubo PVC e a tela plástica em malha, colocando, a seguir, os 100 mL das seis soluções ácidas preparadas anteriormente. Os seis recipientes foram identificados de acordo com a concentração da solução adicionada.

Para receber as amostras, os copos descartáveis de café foram cortados pela metade (para que coubessem nos recipientes) e pesados. Ainda na balança e após tarar o peso do copo, adicionou-se a mazamorra de quinoa até o valor aproximado de 1 g de amostra. Esse procedimento foi repetido 18 vezes, para que, cada um dos seis recipientes recebesse três copos contendo amostras do material de estudo. Em cada recipiente, os três copos foram devidamente identificados como A, B e C, relacionando a cada um dos copos, suas massas e as massas das amostras neles contidas.

As seis unidades prontas, cada uma com três amostras do material, foram dispostas na mini incubadora B.O.D. NT 703 a 30 °C (Figura 5). A cada dois dias, as 18 amostras foram pesadas até que a variação de massa fosse nula ou desprezível em relação à pesagem anterior, tendo alcançado o equilíbrio.

Mantendo os recipientes com as respectivas soluções, o restante do procedimento foi repetido para as duas outras temperaturas: 45 e 60 °C.

Figura 5 – Unidades experimentais dispostas na mini incubadora B.O.D. NT 703.



Fonte: Própria autora (2018).

#### 4.4.3 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Tendo alcançado o equilíbrio nas três temperaturas (30, 45 e 60 °C), a massa da última pesagem (massa úmida,  $M_U$ ) foi usada para o cálculo da umidade de equilíbrio,  $X_E$ , através da massa seca do material,  $M_S$ , de acordo com a Equação 12.

$$X_E = \frac{M_U - M_S}{M_S} \quad (12)$$

Uma vez que em cada unidade experimental havia três amostras, usou-se a média aritmética entre elas como a umidade de equilíbrio referente a cada unidade relativa do ar (atividade de água). A massa seca foi determinada submetendo o material ao processo de secagem em estufa a 105 °C até peso constante, conforme método AOAC 934.06 (GAITHERSBURG, 2005).

Assim, as isotermas de sorção foram construídas plotando os valores das umidades de equilíbrio calculadas em função da atividade de água de acordo com as soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> às diferentes temperaturas experimentais.

#### 4.4.4 MODELAGEM DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Para a modelagem da sorção de água na quinoa foram usados os modelos teóricos de BET e GAB e os modelos empíricos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife, descritos nas Equações 2 a 8, respectivamente. A modelagem foi feita através do ajuste dos modelos, identificando seus parâmetros, com os dados experimentais obtidos, por meio da ferramenta solver do software Excel.

### 4.5 Análise estatística

A eficiência de ajuste dos modelos matemáticos em relação às isotermas construídas com dados experimentais foi avaliada de acordo com os seguintes parâmetros estatísticos: o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a raiz quadrada do erro médio quadrático ( $RMSE$ ). O primeiro refere-se ao sucesso do modelo em ajustar-se aos dados experimentais e o segundo é uma medida de desvio padrão das estimativas do modelo (VILLA-VÉLEZ et al., 2012). Os parâmetros  $R^2$  e  $RMSE$  são calculados, respectivamente, de acordo com as Equações 13 e 14.

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^N (y_k - \bar{y})^2} \quad (13)$$

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_k - y_k^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

onde  $y$  representa os valores experimentais,  $y^*$  representa os valores estimados,  $\bar{y}$  é a média dos valores experimentais e  $N$  é a quantidade de valores experimentais (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Umidade de Equilíbrio

A massa seca da mazamorra de quinoa, obtida após 24 horas na estufa a 105 °C, foi igual a  $M_S = 0,9497$ . A umidade de equilíbrio foi então calculada para cada atividade de água a cada temperatura, conforme apresentado na Tabela 3. É possível observar um comportamento crescente da umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) com o aumento da atividade de água ( $A_w$ ) para todas as temperaturas analisadas. Da mesma forma, observam-se valores menores de  $X_e$  em temperaturas mais altas. Comportamento similar entre  $X_e$  e  $A_w$  foram obtidos por Pumacahua-Ramos et al. (2016) para grãos de quinoa.

Tabela 3 – Umidade de equilíbrio e atividade de água da mazamorra de quinoa com cal a 30, 45 e 60 °C.

| $T$ (°C) | $A_w$  | $X_e$  |
|----------|--------|--------|
| 30       | 0      | 0      |
|          | 0,0470 | 0,0066 |
|          | 0,1677 | 0,0252 |
|          | 0,3574 | 0,0429 |
|          | 0,5711 | 0,0589 |
|          | 0,7549 | 0,0998 |
| 45       | 0      | 0      |
|          | 0,0544 | 0,0061 |
|          | 0,1833 | 0,0214 |
|          | 0,377  | 0,0358 |
|          | 0,5848 | 0,0526 |
|          | 0,7624 | 0,0937 |
| 60       | 0      | 0      |
|          | 0,0621 | 0,0055 |
|          | 0,1986 | 0,0175 |
|          | 0,3956 | 0,0287 |
|          | 0,5986 | 0,0463 |
|          | 0,7691 | 0,0673 |

Fonte: Própria autora (2018).

A diminuição da umidade com o incremento de temperatura deve-se à elevação do nível de desordem das moléculas de água adsorvidas. Estas moléculas tornam-se instáveis, facilitando a quebra de suas ligações com os sítios ativos presentes na superfície do material.

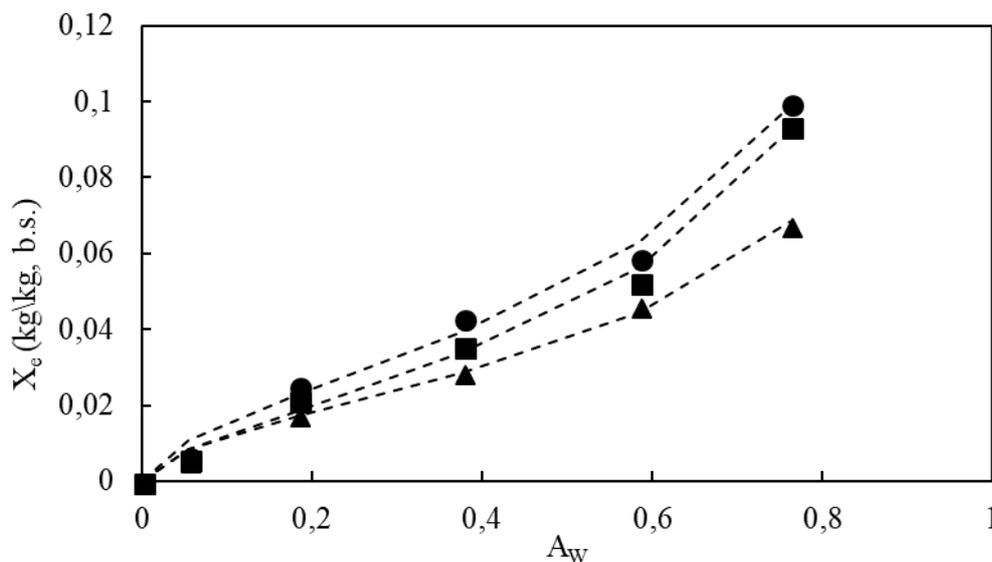
Dessa forma, o número de sítios ativos disponíveis aumenta e a umidade diminui (RAMIREZ ASCHERI et al., 2009).

## 5.2 Modelagem das Isotermas de Adsorção

Os modelos de Oswin, Handerson, Halsey, Chung-Pfost, Iglesias-Chirife, BET e GAB foram ajustados às isotermas experimentais da mazamorra de quinoa para as três temperaturas de estudo. Para cada modelo, foram determinados os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e as raízes dos quadrados médios dos erros ( $RMSE$ ). Estimaram-se os parâmetros dos modelos através da ferramenta Solver do software Excel® de modo que os valores da somatória dos erros entre os valores experimentais e preditos fossem minimizados. Os valores dos parâmetros dos modelos encontram-se na Tabela 4.

Através da Tabela 4, afere-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Oswin, com o melhor equilíbrio entre os maiores valores de  $R^2 > 0,9962$  e os menores valores de  $RMSE < 0,0030$  para as três temperaturas. A representação gráfica do modelo de Oswin ajustado em comparação aos pontos experimentais das isotermas de adsorção pode ser vista na Figura 6.

Figura 6 – Isotermas de adsorção da mazamorra de quinoa nas temperaturas de 30°C (●), 45°C (■) e 60°C (▲) e os valores simulados pelo modelo de Oswin (-).



Fonte: Própria autora (2018).

Tabela 4 – Parâmetros estimados e resultados estatísticos dos modelos matemáticos utilizados no ajuste das isotermas de adsorção nas temperaturas de 30, 45 e 60°C.

| <b>Modelo</b>    | <b>Parâmetros</b>     | <b>T=30°C</b> | <b>T=45°C</b> | <b>T=60°C</b> |
|------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Oswin            | <i>A</i>              | 0,0539        | 0,0458        | 0,0359        |
|                  | <i>B</i>              | 0,5378        | 0,6018        | 0,5359        |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9962        | 0,9974        | 0,9981        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0030        | 0,0023        | 0,0015        |
| Handerson        | <i>A</i>              | 1,3429        | 1,1643        | 1,3100        |
|                  | <i>B</i>              | 32,4688       | 23,5693       | 50,5727       |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9938        | 0,9937        | 0,9993        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0038        | 0,0036        | 0,0008        |
| Halsey           | <i>A</i>              | 0,0147        | 0,0166        | 0,0076        |
|                  | <i>B</i>              | 1,2864        | 1,1824        | 1,3299        |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9882        | 0,9936        | 0,9870        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0046        | 0,0032        | 0,0033        |
| Chung-Pfost      | <i>A</i>              | 0,0853        | 0,0775        | 0,0599        |
|                  | <i>B</i>              | 0,0287        | 0,0279        | 0,0220        |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9021        | 0,8775        | 0,9145        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0125        | 0,0132        | 0,0080        |
| Iglesias-Chirife | <i>A</i>              | 0,0128        | 0,0098        | 0,0091        |
|                  | <i>B</i>              | 0,0300        | 0,0274        | 0,0191        |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9621        | 0,9766        | 0,9571        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0092        | 0,0068        | 0,0068        |
| BET              | <i>X<sub>m</sub></i>  | 0,0258        | 0,0232        | 0,0169        |
|                  | <i>C</i>              | 15,4961       | 10,8514       | 14,8827       |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9935        | 0,9978        | 0,9882        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0039        | 0,0021        | 0,0036        |
| GAB              | <i>X<sub>m</sub></i>  | 0,0258        | 0,0232        | 0,0169        |
|                  | <i>C</i>              | 15,4961       | 10,8514       | 14,8827       |
|                  | <i>K</i>              | 1,0000        | 1,0000        | 1,0000        |
|                  | <i>R</i> <sup>2</sup> | 0,9935        | 0,9978        | 0,9882        |
|                  | <i>RMSE</i>           | 0,0039        | 0,0021        | 0,0036        |

Fonte: Própria autora (2018).

De acordo com Rosa, Villa-Vélez e Telis-Romero (2013), o modelo de Oswin é amplamente aplicado a sementes e grãos, sendo apropriado, em geral, para alimentos com baixo teor de umidade. Tal afirmação corrobora o resultado encontrado para a mazamorra de quinoa, a qual é um grão com valores de umidade de equilíbrio inferiores a 0,1 kg/kg, b.s. para atividade de água entre 0,0544 e 0,7624 às temperaturas de 30, 45 e 60°C.

As isotermas de adsorção encontradas enquadram-se nas isotermas do tipo II segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). As isotermas desse tipo são as mais comuns e são características de adsorventes não porosos ou macroporosos (diâmetro > 50nm). Nesse caso, a adsorção na monocamada acontece até o ponto de inflexão ( $A_w \approx 0,4$ ), a partir do qual, água passa a ser adsorvida nas multicamadas do material sólido (SING, 1985).

A partir da determinação das constantes  $A$  e  $B$  do modelo de Oswin, as quais estão apresentadas na Tabela 4, foram calculados (pela equação de Oswin) novos valores para atividade de água em função da umidade de equilíbrio, respeitando o intervalo até  $X_e = 0,1$  kg/kg, b.s., conforme obtido experimentalmente.

### 5.3 Propriedades Termodinâmicas

Com os valores de  $X_e$  e  $A_w$  já modelados, foram obtidas as variações do calor de sorção ( $q_s$ ) ou entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) através da regressão linear da equação de Clausius–Clayperon e, então, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) em função da atividade de água e temperatura. O comportamento dessas propriedades termodinâmicas em função da umidade de equilíbrio pode ser visto nas Figuras 7, 8 e 9, respectivamente.

Na Figura 7, a relação diretamente proporcional entre a variação de entalpia e a umidade de equilíbrio está relacionada com a necessidade de menor quantidade de energia para moléculas de água serem adsorvidas pela mazamorra de quinoa em baixos valores de umidade, assim como, uma necessidade maior de energia para a adsorção de água em maiores teores de umidade. Ou seja, há mais sítios ativos disponíveis para as moléculas de água serem adsorvidas, necessitando assim de menos energia. Quanto mais negativos são os valores de  $\Delta H$ , mais fortemente ligadas estão as moléculas de água à superfície da mazamorra (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

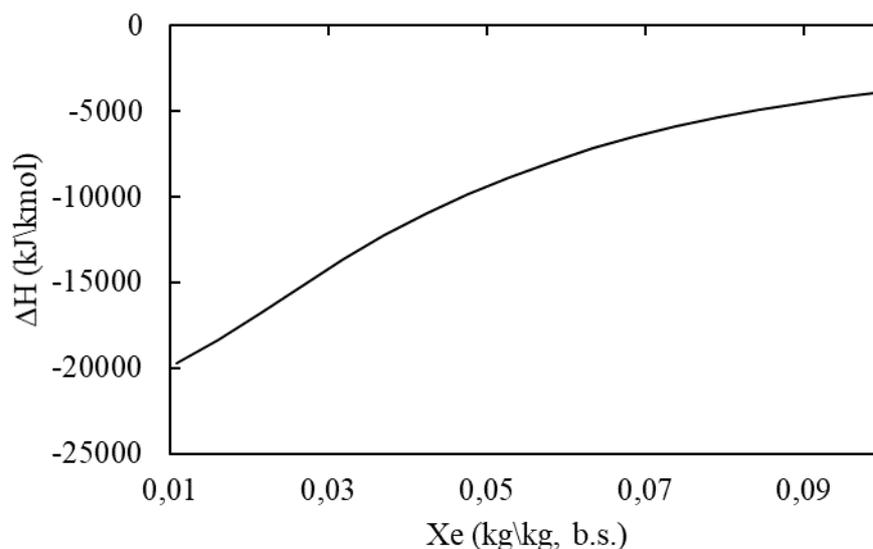
Valores negativos de  $\Delta H$  sugerem que o processo de adsorção é exotérmico. Em um processo exotérmico, a energia total absorvida na quebra de ligação é menor que a energia total liberada ao ligar moléculas de adsorbato e de adsorvente, resultando em liberação extra

de energia na forma de calor e, portanto,  $\Delta H$  é menor que zero. A magnitude de  $\Delta H$  também é indicativo do tipo de adsorção, tomando como referência o calor de condensação da água. Para valores em modulo de  $\Delta H$  entre 2.100 e 20.900 kJ/kmol, tem-se adsorção física. Já os valores de magnitude entre 80.000 e 200.000 kJ/kmol geralmente quantificam o calor da adsorção química (SAHA; CHOWDHURY, 2011).

Como os valores obtidos de  $\Delta H$  foram de magnitude entre 3.000 e 20.000 kJ/kmol, há predominância de adsorção física das moléculas de água à superfície da mazamorra de quinoa. Nesse tipo de adsorção, a aderência das moléculas do adsorbato na superfície do adsorvente ocorre por meio das forças de Van der Waals. Ligações desse tipo são de longo espectro, mas fracas, favorecendo a reversão do processo (BARRER, 1966).

De forma semelhante à variação da entalpia, uma relação diretamente proporcional também pode ser identificada entre a variação de entropia e a umidade de equilíbrio, conforme exibido na Figura 8. Em menores teores de umidade, as moléculas de água encontram-se fortemente ligadas à superfície do material, como consequência, o grau de liberdade, ou seja, o nível de desordem é baixo. Já em umidades mais elevadas, as moléculas de água estão livres ou fracamente ligadas em multicamadas do material, devido à ocupação total dos sítios ativos da superfície. Esta situação favorece o incremento do nível de desordem do sistema (DE LOC E SILVA; DE FARIA; COSTA, 2015).

Figura 7 – Variação da entalpia de adsorção de água em mazamorra de quinoa.



Fonte: Própria autora (2018).

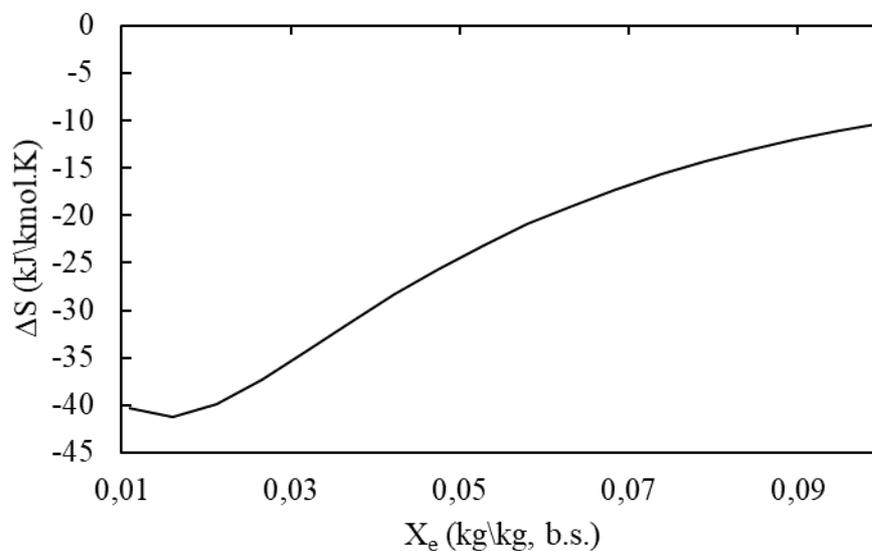
De acordo com Saha e Chowdhury (2011), valores negativos de  $\Delta S$  sugerem que o processo de adsorção é dirigido pela entalpia. Essa conclusão está baseada na espontaneidade do processo que é confirmado por valores negativos da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ).  $\Delta G$  relaciona-se com  $\Delta H$  e  $\Delta S$  conforme a Equação 15. A partir desta equação, percebe-se que quando  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são ambos negativos,  $\Delta G$  será negativo se  $\Delta H$  for maior, em módulo, que  $T\Delta S$  (KUMAR; AWASTHI, 2009).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

Segundo Saha e Chowdhury (2011), valores negativos de  $\Delta S$  também implicam em diminuição do nível de desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção o que é consequência da diminuição da quantidade de adsorbato que pode ser adsorvido pela superfície do adsorvente.

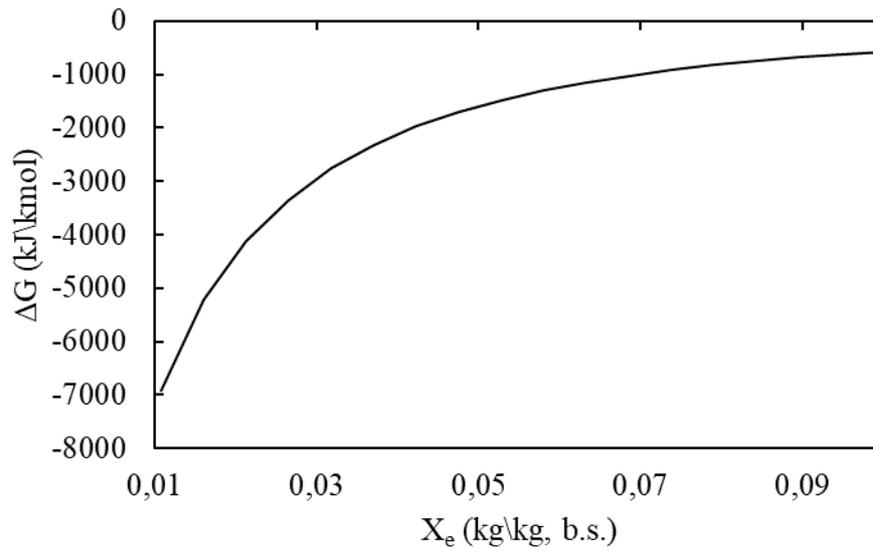
Já em relação à variação da energia livre de Gibbs, observou-se que todos os valores foram inferiores a zero, como pode ser visualizado na Figura 9. Como já mencionado anteriormente, variação negativa da energia livre de Gibbs indica que o processo de adsorção de água ocorreu de forma significativa e espontânea (VILLA-VÉLEZ et al., 2012). Além disso, afere-se da Figura 9 que  $\Delta G$  tende a zero com o aumento da umidade. O trabalho de Cano-Higueta et al. (2015) corrobora o comportamento encontrado e conclui que, com o aumento da umidade de equilíbrio, haverá menos sítios ativos disponíveis na superfície do material sólido para a adsorção de água.

Figura 8 – Variação de entropia da adsorção de água em mazamorra de quinoa.



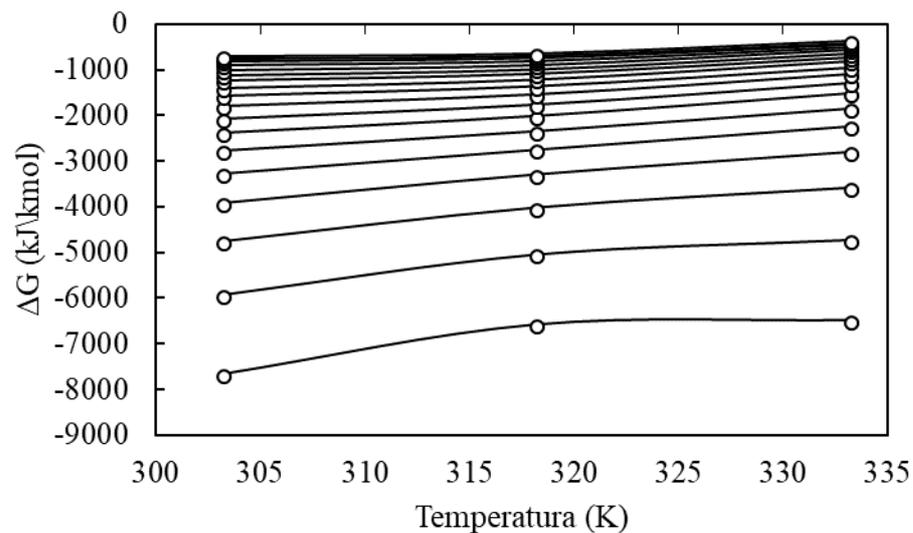
Conforme Saha e Chowdhury (2011), a análise da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura confirma que a adsorção de água pela mazamorra de quinoa é um processo exotérmico e que ocorre mais facilmente em temperaturas mais baixas, uma vez que em temperaturas mais elevadas  $\Delta G$  é maior, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 9 – Variação da energia livre de Gibbs da adsorção de água em mazamorra de quinoa.



Fonte: Própria autora (2018).

Figura 10 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para valores de umidade de equilíbrio entre 0,01 (curva inferior) e 0,1 (curva superior) kg/kg, b.s.



Fonte: Própria autora (2018).

## 6 CONCLUSÃO

Os conteúdos de umidade de equilíbrio da mazamorra de quinoa com cal foram determinados a 30, 45 e 60 °C e no intervalo de atividade de água de 0 a 0,7691. O maior valor de umidade de equilíbrio foi obtido a 30 °C nível maior de atividade de água, confirmando a necessidade de melhores técnicas de conservação, assim como do uso de embalagens que impeçam o incremento de umidade, para a armazenagem do material de estudo a temperaturas mais baixas e umidades relativas do ar mais elevadas.

Os modelos teóricos e empíricos propostos para a simulação das isotermas de adsorção apresentaram, no geral, ajustes satisfatórios aos dados experimentais. Os coeficientes de correlação obtidos foram superiores a 0,97 e as raízes dos quadrados médios dos erros (*RMSE*) foram inferiores a 0,009, salvo os modelos de Chung-Pfost e Iglesias-Chirife cujos parâmetros estatísticos e de correlação não se enquadraram aos limites satisfatórios especificados anteriormente. O modelo de Oswin foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

As propriedades termodinâmicas foram obtidas em função da umidade de equilíbrio, calculadas pela equação de Oswin, cujos parâmetros foram otimizados para auferir o menor erro de aproximação entre os dados experimentais e calculados, a cada temperatura e atividade de água. A entalpia, entropia e energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio na faixa de 0 a 0,1 kg/kg, b.s. diminuíram com a adsorção de água à mazamorra de quinoa, apresentando variações negativas.

Em relação à magnitude das variações, houve maior alteração em baixas umidades relativas, tendendo a zero com o incremento de umidade. A partir de sua análise termodinâmica, o processo de adsorção de água à mazamorra de quinoa pode ser categorizado como exotérmico, dirigido pela variação de entalpia e espontâneo.

## REFERÊNCIAS

- AL-MUHTASEB, A.; MCMINN, W.; MAGEE, T. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: Mathematical description of experimental data. **Journal of food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 297-307, 2004.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 0470376368.
- BARRER, R. Specificity in physical sorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 21, n. 4, p. 415-434, 1966.
- BÜHLER. Câmara de Comércio Suíço-Brasileira. **Grãos de ouro**, 2015. Disponível em: < <http://www.swisscam.com.br/graos-de-ouro.html> >. Acesso em: 27/06.
- CANO-HIGUITA, D. M. et al. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 19-28, 2015.
- COSTA et al. DETERMINAÇÃO DO CALOR ISOSTÉRICO DE SORÇÃO E DA ENTROPIA DIFERENCIAL DO CAJÀ EM PÓ MICROENCAPSULADO COM DIFERENTES FORMULAÇÕES. 2014.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; DE OLIVEIRA, D. E. C. Determinação das isotermas de equilíbrio higroscópico de frutos de crambe pelo método dinâmico. **Bioscience Journal**, v. 31, n. 2, 2015.
- CYNTHIA, D. Estudo dos métodos para a medida da atividade de água. **São Paulo**, 2000.
- DE LOC E SILVA, C.; DE FARIA, L. J.; COSTA, C. M. Comportamento higroscópico de partes aéreas de pimenta-de-macaco (*Piper aduncum* L.). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 4, 2015.
- GAITHERSBURG, M. **Official methods of analysis**: AOAC International Methods 2005.
- GAVA, A. J.; DA SILVA, C. A. B.; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de alimentos**. NBL Editora, 2009. ISBN 8521313829.
- KUMAR, A.; AWASTHI, A. **Bioseparation engineering**. IK International Pvt Ltd, 2009. ISBN 9380026080.
- LEMUS, R. M. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae**, v. 18, n. 3, p. 325-334, 2011.
- OLIVEIRA, I. A.; CIRILLO, M. A.; BORGES, S. V. Estudo da não linearidade dos modelos de Oswin e Halsey aplicados na construção de isotermas. **Ceres**, v. 58, n. 6, 2015.

PAGLARINI, C. D. S. et al. Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, 2013.

PARK; 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. **Food Science and Technology (Campinas)**, 2001.

PARK; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.

PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 562 – 567, 2007.

PÉREZ-ALONSO, C. et al. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

PUMACAHUA-RAMOS, A. et al. Isotherms and isosteric heat of sorption of two varieties of Peruvian quinoa. **Scientia Agropecuaria**, v. 7, n. 4, p. 409-417, 2016.

RAMIREZ ASCHERI, D. P. et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, 2009.

RAO, M. A. et al. Engineering properties of foods. CRC press, 2014. ISBN 1466556439.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA A. K.: **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 340 p.

ROMERO, C. A. **La Quinoa: Producción y Comercio del Perú**. Ministerio de Agricultura y Riego. 2017

ROSA, D. P.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; TELIS-ROMERO, J. Study of the enthalpy-entropy mechanism from water sorption of orange seeds (*C. sinensis* cv. Brazilian) for the use of agro-industrial residues as a possible source of vegetable oil production. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 33, p. 95-101, 2013.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: (Ed.). **Thermodynamics: InTech**, 2011.

SALCEDO, S.; SANTIVANEZ, T. **Recetario internacional de la quinoa: tradición y vanguardia**. . 2014. ISBN 978-92-5-308058-8.

SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

TREYBAL, R. E. Mass transfer operations. **New York**, 1980.

VILLA-VÉLEZ et al. Thermodynamic properties of water adsorption from orange peels. **Journal of bioenergy and food science**, v. 2, n. 2, 2015.

VILLA-VÉLEZ et al. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 1, p. 1-19, 2012.