

DETERMINAÇÃO DA CURVA DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DO URUCUM

Luciano Bertollo Rusciollelli¹, Andrea Oliveira Souza da Costa², Esly Ferreira da Costa Junior²

1. Graduando em Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Espírito Santo (luciano_bertollo@yahoo.com.br). Alegre – ES – Brasil.
 2. Professor Doutor da Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre – ES – Brasil.
- Data de recebimento: 07/10/2011 - Data de aprovação: 14/11/2011

RESUMO

As sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) são uma importante matéria prima para a obtenção de corantes. A modelagem e a simulação da secagem ou armazenamento das sementes de urucum dependem muito do conhecimento prévio das curvas de equilíbrio higroscópico do produto com o ambiente, a certa temperatura e umidade relativa do ar. Nesse trabalho, partindo-se de dados da literatura, estimaram-se os parâmetros de modelos de isotermas de dessorção e os parâmetros de curvas de equilíbrio higroscópico para identificar a que se aplica melhor a secagem da semente. Para a estimação, foram montados problemas de otimização no Matlab, sendo que em todos os casos a função objetivo era o somatório dos erros quadrados. A Equação de Halsey modificada foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais por apresentar um menor erro médio.

PALAVRAS CHAVE: semente de urucum, curva de equilíbrio higroscópico, estimação de parâmetros.

DETERMINATION OF THE ANNATO HYGROSCOPIC EQUILIBRIUM CURVE

ABSTRACT

Annatto seeds (*Bixa orellana* L.) are an important raw material for obtaining dyestuff. Modeling and simulation of the drying process or the storing process of the annatto seeds depends on the prior knowledge of the hygroscopic equilibrium curve with the environment, given the conditions of temperature and relative humidity. In this work, using literature data, the parameters of several models of hygroscopic equilibrium curve are estimated in order to identify the best one in the seed drying process. For estimation process, optimization problems are created in Matlab and in all cases the objective function was the sum of squared errors. The modified Halsey equation was the best fit to the experimental data because it presents the lower value of mean relative error.

KEYWORDS: annatto seed, hygroscopic equilibrium curve, parameters estimation.

INTRODUÇÃO

As sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) se destacam como uma importante matéria prima para a obtenção de corantes (FARIA, 1988). Na indústria de alimentos são utilizadas para dar cor em manteiga, margarina, maionese, molhos, mostarda, salsichas, sopa, sucos, sorvetes, produtos de panificação, macarrão e queijo (NEVES, 2007). No pré-processamento, composto por beneficiamento, secagem e armazenagem, surge a importância do conhecimento do comportamento higroscópico das sementes. A modelagem e a simulação de secagem ou armazenamento dependem muito do conhecimento prévio das curvas de equilíbrio do produto com o ambiente, a certa temperatura e umidade relativa do ar. As curvas de equilíbrio higroscópicas são propriedades termodinâmicas úteis para se determinar as interações que ocorrem entre a água e os elementos componentes do produto (OLIVEIRA et al, 2004). Segundo CORRÊA et al. (2000), essas curvas podem servir como parâmetro indicativo de embalagens apropriadas para melhor conservação do produto durante o período de estocagem. Elas são influenciadas por diferentes temperaturas e condições de umidade que podem inibir ou induzir o crescimento de micro-organismos, além de uma possível degradação do pigmento (bixina) da semente devido a sua instabilidade.

Então, a determinação da isoterma de dessorção, que consiste na relação entre teor de umidade no equilíbrio e a atividade de água na secagem, e da curva de equilíbrio higroscópico são de extrema importância para controle da matéria prima durante a estocagem nas indústrias, para posterior extração do corante.

Esse trabalho teve como objetivo, partindo de dados da literatura, estimar os parâmetros de modelos de isotermas de dessorção e os parâmetros de curvas de equilíbrio higroscópico para identificar a que se aplica melhor a secagem da semente.

METODOLOGIA

Para descrever matematicamente a isoterma de dessorção, que é composta pela relação entre o teor de umidade de equilíbrio e atividade de água da semente de urucum obtidos na literatura, utilizou-se inicialmente a Equação 1 que consiste no modelo matemático tri-paramétrico de GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer).

$$X_e = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot w + C \cdot K \cdot a_w)]} \quad (1)$$

Onde: X_e é a umidade de equilíbrio (base seca); a_w é a atividade de água (decimal); X_m , C e K são parâmetros do modelo.

Propõe-se também a utilização de curvas mais genéricas, utilizadas por BARROZO (1995), que também levam em consideração a dependência da curva com a temperatura. Partindo dos valores experimentais obtidos pelas isotermas de dessorção, foram empregados os seguintes modelos matemáticos para ajustar as curvas de equilíbrio higroscópico da semente de urucum expostos na Tabela 1.

TABELA 1: Modelos matemáticos utilizados no ajuste das curvas de equilíbrio higroscópico de sementes de urucum.

Equações	
<i>Chung - Pfof</i>	$U_e = a - b \cdot \ln[-(T + c) \cdot \ln(aw)]$
<i>Copace</i>	$U_e = e^{(a-bT+c+aw)}$
<i>Sabbah</i>	$U_e = a \cdot \left(\frac{aw^a}{Tc}\right)$
<i>Sigma - Copace</i>	$U_e = e^{[(a-bT)+(c \cdot e^{aw})]}$
<i>Henderson</i>	$U_e = \left\{ \frac{\ln(1-aw)}{[-a \cdot (T+b)]} \right\}^{\frac{1}{c}}$
<i>Oswin</i>	$U_e = (a + b \cdot T) \cdot \left[\frac{aw}{(1-aw)} \right]^k$
<i>Halsey modificada</i>	$U_e = \left[\frac{-e^{(a+bT)}}{\log(aw)} \right]^{\frac{1}{c}}$

Onde: U_e é o teor de umidade de equilíbrio; T é a temperatura (em °C); aw é a umidade relativa (decimal); a , b e c são os parâmetros a serem estimados.

O critério utilizado para avaliação do ajuste é representado pelo desvio médio relativo, P , de acordo com a Equação 2:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|x - x_e|}{x_e} \quad (2)$$

Onde: x é o valor experimental da umidade de equilíbrio, x_e é o valor calculado da umidade de equilíbrio e n é a quantidade de dados experimentais.

Os parâmetros das equações foram estimados por meio da solução do problema de otimização cujo algoritmo foi implementado no programa computacional MATLAB com o objetivo de minimização do somatório dos erros quadrados pelo método de Quasi-Newton com critério de convergência de 10^{-12} para as variáveis do problema de otimização e para a função objetivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, estão os parâmetros dos modelos de GAB e o desvio médio relativo para a semente de urucum obtidos na literatura, para diferentes condições de umidade relativa do ar em quatro temperaturas distintas. Na Tabela 3, estão os parâmetros dos modelos de GAB e o desvio médio relativo para a semente de urucum obtidos nesse trabalho, para diferentes condições umidade relativa do ar em quatro temperaturas distintas.

TABELA 2: Parâmetros do modelo de GAB e o desvio médio relativo da literatura.

T (°C)	Xm	C	K	P(%)
15	5,602	20,316	0,896	0,48
35	4,323	59,481	1,007	3,11
40	4,274	20,262	0,987	3,22
80	1,646	36,579	1,109	4,89

TABELA 3: Parâmetros do modelo de GAB e o desvio médio relativo desse trabalho.

T	Xm	C	K	P(%)
15	5,6033	20,3115	0,8959	0,9660
35	4,3230	59,5017	1,0076	4,1632
40	4,2738	20,2613	0,9869	3,1447
80	1,6199	39,8627	1,1100	7,3794

Nas Figuras 1, 2, 3, e 4 encontram-se os valores experimentais do teor de umidade de equilíbrio da semente de urucum, obtidos por dessorção, bem como suas isotermas calculadas pelo modelo de GAB nesse trabalho.

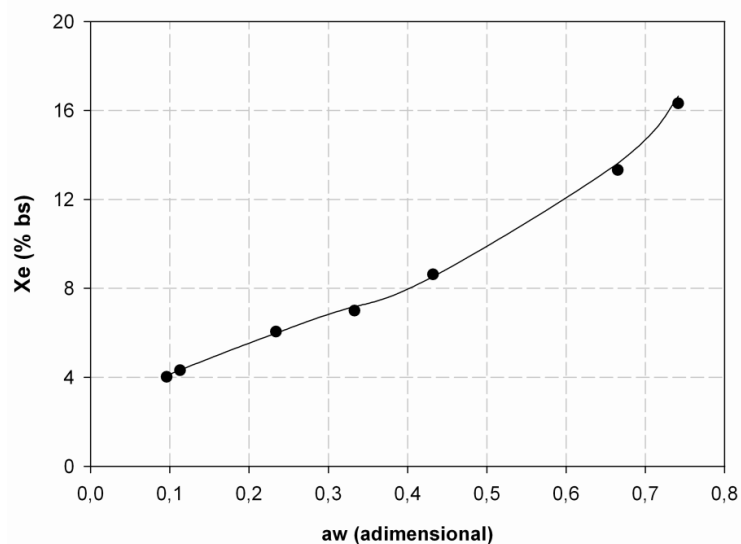


FIGURA 1: Isoterma de dessorção a 15°C.(o experimental, - modelo de GAB)

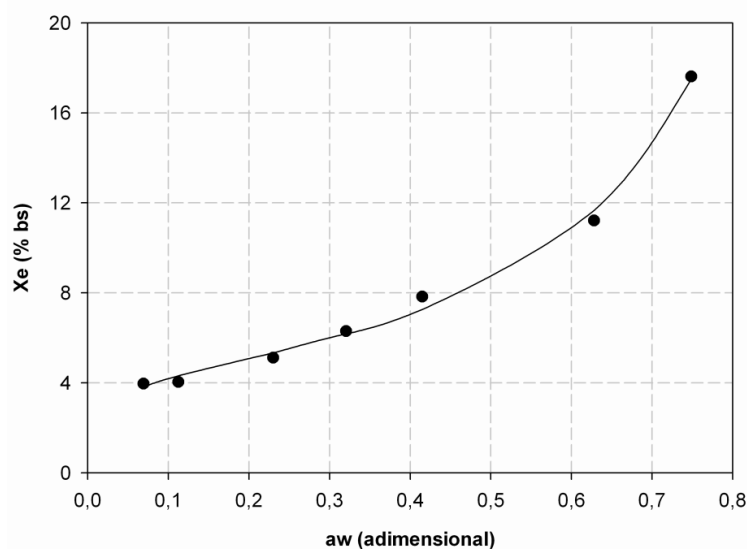


FIGURA 2: Isoterma de dessorção a 35°C.(o experimental, - modelo de GAB)

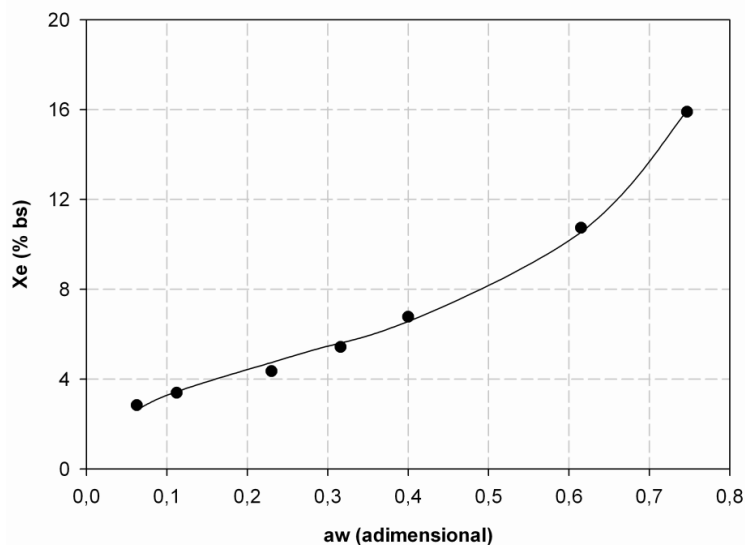


FIGURA 3: Isoterma de dessecção a 40°C.(o experimental, - modelo de GAB)

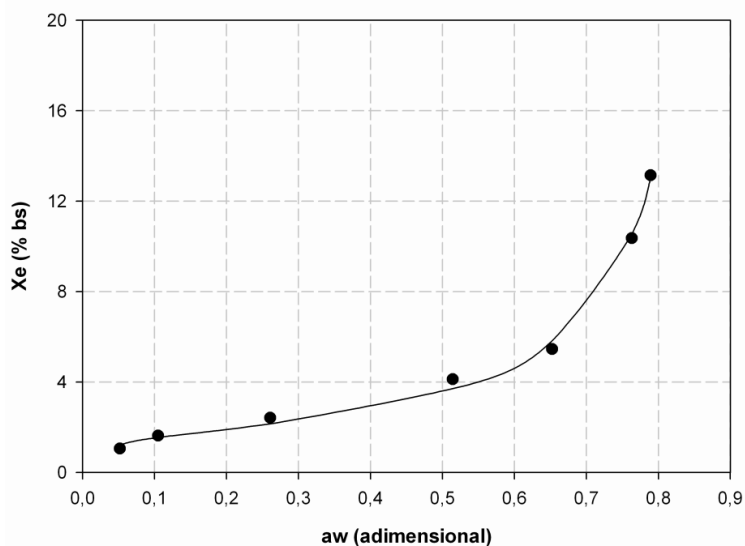


FIGURA 4: Isoterma de dessecção a 80°C.(o experimental, - modelo de GAB)

Os parâmetros estimados dos modelos matemáticos propostos, tendo não só a umidade relativa em função do teor de umidade de equilíbrio, mas também da temperatura, estão representados na tabela 4.

TABELA 4: Parâmetros dos modelos e o desvio médio relativo.

Equação	Parâmetro a	Parâmetro b	Parâmetro c	P(%)
Chung - Pfost	34,0779	5,2161	140,0472	22,6426
Copace	1,3892	0,0109	2,3424	13,2984
Sabbah	10,1587	-1,7662	1,7549	82,1155
Sigma - Copace	1,0617	0,0094	0,8797	40,2641
Henderson	5,9224	0,0139	-8,0549	65,639
Oswin	0,1507	0,1367	0,1439	93,4482
Halsey	-0,0124	2,9293	1,3604	12,9069

A comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado são representados nas figuras de 5 a 8.

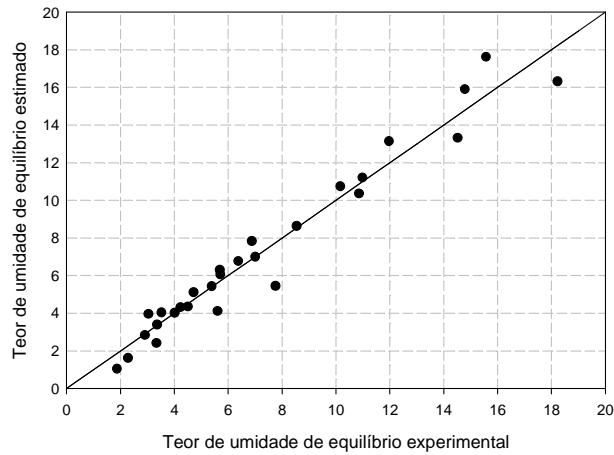


FIGURA 5: Comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado pelo modelo de Halsey modificada.

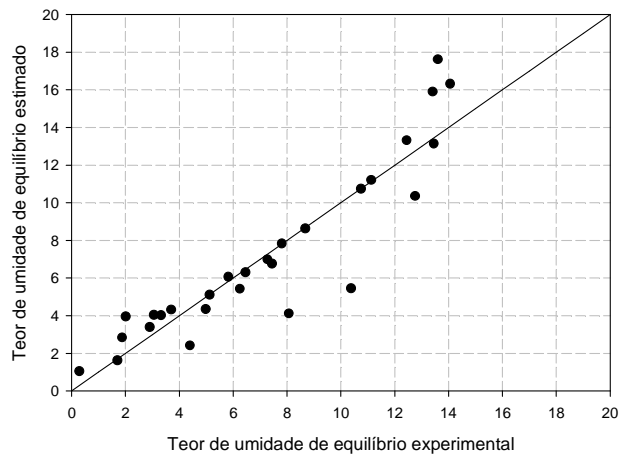


FIGURA 6: Comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado pelo modelo de Chung Pfost.

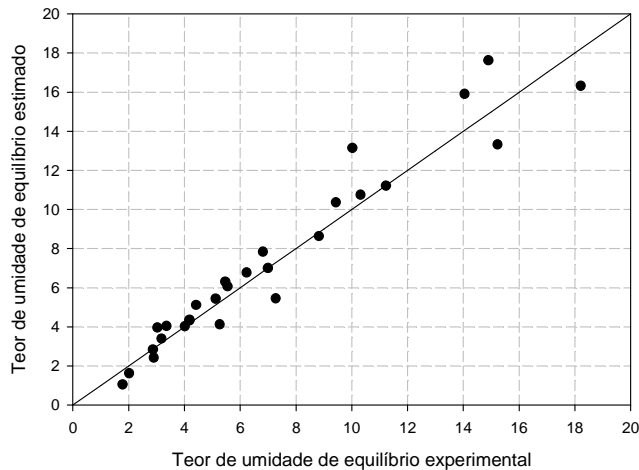


FIGURA 7: Comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado pelo modelo de Copace.

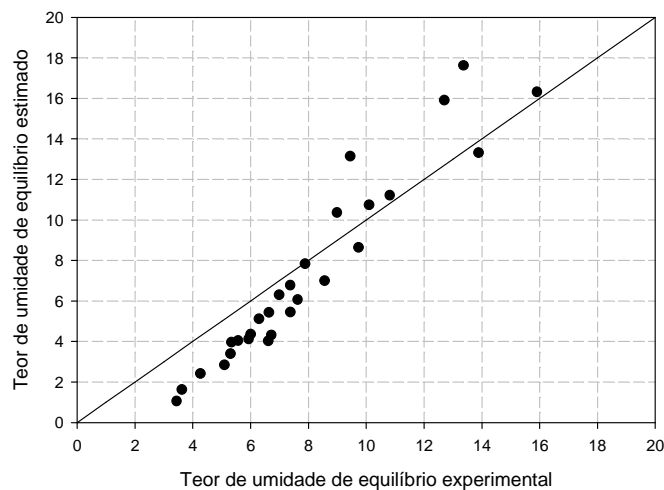


FIGURA 8: Comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado pelo modelo de Sigma Copace.

Observou-se que os parâmetros de GAB da literatura foram bem reproduzidos, sendo o mesmo válido para o desvio médio relativo. Mas apesar dos resultados obtidos nesse trabalho não terem sido melhores, eles também se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais pelo fato de todos eles terem apresentado um erro médio relativo inferior a 10% o que indica adequação ao fenômeno estudado (ÖZDEMIR & DERVES, 1999).

Na Tabela 4, observou-se que o erro médio relativo dos modelos de Sabbah, Henderson e Oswin apresentam um valor muito elevado, o que nos leva a enunciar que esses modelos são menos indicados para descrever a relação de higroscopicidade da semente de urucum. Contudo, os modelos propostos por Halsey modificada, Chung Pfost, Copace e Sigma Copace apresentaram erros médios relativos menores. Isso é evidenciado nas Figuras 5, 6, 7 e 8, onde encontra-se a

comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado desses modelos. Dessa forma, pode-se afirmar que essas equações representaram de forma mais satisfatória os dados experimentais e conseqüentemente expressaram melhor o fenômeno físico de higroscopicidade da semente de urucum.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho, partindo-se de dados da literatura, estimaram-se os parâmetros de modelos de isotermas de dessorção e os parâmetros de curvas de equilíbrio higroscópico para identificar a que se aplica melhor a secagem da semente. Entre as equações mais satisfatórias, tem-se a Equação de Halsey modificada usada em BARROZO (1995) para a soja. Essa equação foi a que melhor representou a higroscopicidade da semente de urucum. Isso é evidenciado com o menor erro médio relativo (Tabela 4) e com a melhor comparação entre os valores do teor de umidade de equilíbrio experimental e os valores de teor de umidade de equilíbrio estimado (Figura 5).

AGRADECIMENTOS

À FAPES (Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo), processo no 45439842/09, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROZO, M. A. **Transferência de Calor e de Massa entre o Ar e Sementes de Soja em Leito Deslizante e Escoamentos Cruzados**. PPG-EQ/ UFSCar, São Carlos, SP, 163 p. 1995. (tese de doutorado).

CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; STRINGHETA P. C. Estudo do fenômeno de adsorção de água e seleção de modelos matemáticos para representar a higroscopicidade do café solúvel. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.2, n.1, p.19-25, 2000.

FARIA, L. J. G; ROCHA, S. C. S. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo**. Campinas, SP, 1988. (tese de doutorado).

NEVES, I. P. **Cultivo de urucum e produção de corante natural**. Dossiê Técnico – Rede de Tecnologia da Bahia (RETEC – BA). Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, 2007.

OLIVEIRA, J. R.; MATA, M. E. R. C.; DUARTE, M. E. M. Isotermas de dessorção de grãos de feijão macassar verde (*Vigna unguiculata* L. Walpers), variedade sempre-verde. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.6, n.1, p.61-70, 2004.

ÖZDEMİR, M.; DEVRES, Y. O. The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, London, v.42, p.225-233. 1999.