



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ADRIANO LUCENA DE ARAÚJO

EFEITO DA GRANULOMETRIA E DA TEMPERATURA NO
COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE MANDIOCA
DO GRUPO SECA

BELÉM – PARÁ

2017

ADRIANO LUCENA DE ARAÚJO

**EFEITO DA GRANULOMETRIA E DA TEMPERATURA NO
COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE MANDIOCA
DO GRUPO SECA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, como um requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

BELÉM - PA

2017

ADRIANO LUCENA DE ARAÚJO

**EFEITO DA GRANULOMETRIA E DA TEMPERATURA NO
COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE MANDIOCA
DO GRUPO SECA**

Data da Avaliação: ____/____/____

Nota/Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(FEA/ITEC/UFPA – Orientador)

Profa. Dra. Alessandra Santos Lopes
(FEA/ITEC/UFPA – Membro Interno)

Prof. Dr. Renan Campos Chisté
(FEA/ITEC/UFPA – Membro Interno)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro Externo)

À Deus, aos meus pais Edinaldo e Silvana, ao meu irmão André e à Dona Sissinha, aos meus amigos e familiares, que sempre estiveram comigo e acompanharam a minha jornada, dedico com carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que de maneira sobrenatural abençoou a minha vida com a aprovação neste mestrado e que guiou os meus passos durante toda a minha trajetória. Por ter persistido e jamais desistido de mim. És meu dono, meu refúgio e minha fortaleza. Sou aquele que Tu esquadrinhas desde o nascimento, sou imensamente grato a Ti.

Aos meus pais Edinaldo e Silvana, ao meu irmão André, à Dona Sissinha e a todos os meus familiares pelo amor, dedicação, compreensão e empenho em transmitir os princípios e valores. Por demonstrar confiança e o encorajamento para seguir adiante em meio a vários desafios. Por ter me admoestado quando eu precisava, por estender a mão quando eu precisava levantar, por me guiar quando eu precisava de direção e, principalmente, por nunca deixarem de me apoiar em minha carreira.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena, por acreditar no meu potencial e enxergar em mim aquilo que nem mesmo eu conseguia enxergar: o perfil de pesquisador. Agradeço pela disposição em atender às inúmeras dúvidas que surgiam e por ter demonstrado o real significado da orientação de mestrado sobre a minha vida. Agradeço pelas sugestões, críticas e conselhos que abrilhantaram a minha dissertação.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Alessandra Santos Lopes, Prof. Dr. Renan Campos Chisté e ao Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, pelas valiosas contribuições e sugestões.

Aos técnicos do laboratório da Faculdade de Engenharia de Alimentos Sr. Mário Carneiro, Saulo Edgar, Sandra Suely Bastos e Rosemery Monteiro, pelo apoio na realização do trabalho.

Ao laboratório de engenharia química, pela concessão do material necessário a realização da análise granulométrica, em especial à Dr^a. Elza Brandão, que não mediu esforços para contribuir com a minha pesquisa.

Aos membros dos laboratórios LAMEFI, LAPESCA, LAOS, LABIOTEC, Tecnologia de Alimentos e seus respectivos coordenadores, pela disponibilização do espaço e material necessário à realização das análises referentes às isotermas de sorção. Em especial a Cleidiane Araújo, Paulo Chada e Rebecca Costa pelo suporte, atenção e colaboração.

Aos membros do laboratório LAFAMI Mayara Galvão, Brenda Brito, Juliana do Carmo, Joseane Pombo, Jaqueline Moraes, Júnior Modesto, Luã Milomes, Gisele Oliveira, Diego Aires, Telma Costa, Prof. Rosinelson Pena, Prof^a. Heloísa Helena e Prof. Renan Chisté, que me acolheram e me ajudaram no decorrer do mestrado. Agradeço pela amizade, conversas, descontrações e por eternizarem momentos inesquecíveis. Em especial a Berny Honório, que além de amiga, acompanhou a minha trajetória desde o primeiro dia até o último dia de mestrado. Agradeço pelo caráter, carinho, companheirismo e pela amizade que guardarei por longos anos.

Aos meus colegas de classe Jean Aquino, Victor Hugo, Raiane Viera, Berny Honório, Joseane Pombo, Sérgio Henrique, Wagner Barreto, Lorena Limão, Yamila Alves, Adriane Lago, Renan Tupinambá e Yasmin Nóvoa, que considero uma verdadeira família. Agradeço pelos diversos momentos que tivemos, desde as mais simplórias conversas aos grandes momentos que, sem dúvida, marcaram a minha vida. Nunca esquecerei da amizade, dos grupos de estudo, das risadas e do afeto que demonstraram por mim.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A pesquisa teve como objetivo avaliar o efeito da granulometria e da temperatura sobre o comportamento higroscópico da farinha de mandioca do grupo seca, visando estabelecer condições de processamento, armazenamento e distribuição para o produto. Inicialmente, uma análise granulométrica foi realizada em cinco lotes da farinha de mandioca de diferentes procedências. Amostras da farinha com diferentes granulometrias (frações grossa, média e fina) foram caracterizadas físico-quimicamente e, finalmente, isotermas de adsorção e dessorção de umidade foram construídas para avaliar o comportamento higroscópico da farinha a 25°C, 35°C e 45°C, para três frações da farinha com diferentes tamanhos de partícula (2,86 mm, 1,85 mm e 0,78 mm de diâmetro médio). Cinco modelos matemáticos modificados, que contemplam o efeito da temperatura, foram ajustados aos dados de sorção de umidade e os parâmetros termodinâmicos calor isostérico, entropia e energia livre de Gibbs do processo de sorção foram calculados. Não foram observadas diferenças para o padrão granulométrico da farinha e quatro picos foram observados para os diferentes lotes. A composição centesimal das três diferentes frações da farinha apresentou semelhança nos valores dos constituintes e o componente majoritário foi o amido, cujo valor foi maior que 75 g/100 g, para todas as frações. As isotermas de sorção apresentam comportamento do tipo sigmoide (tipo II) e a avaliação higroscópica mostrou que a diminuição da granulometria aumentou sutilmente e a diminuição da temperatura aumentou consideravelmente a higroscopicidade do produto. O estudo indicou que a estabilidade microbiológica da farinha seca, independente da granulometria, estará assegurada se o produto apresentar umidade inferior a 9 g/100 g, se armazenado entre 25 a 45°C. O modelo de Oswin modificado foi o mais eficiente na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade da farinha. Tanto para a adsorção quanto para a dessorção, independente da granulometria da farinha, foi observado o decréscimo do calor isostérico e da entropia de sorção, bem como da energia livre de Gibbs, com o aumento da umidade do produto, sendo os valores observados para a dessorção maiores do que os observados para a adsorção, o que indica que a quantidade de energia requerida para a secagem da farinha seca é superior à energia envolvida na hidratação do produto. A teoria da compensação entalpia-entropia foi avaliada e validada para o processo de dessorção de umidade da farinha e indicou que a perda de água do produto é governado pela entalpia.

Palavras-chave: *Manihot esculenta*; sorção de umidade; isotermas; propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT

The research aimed to evaluate the effect of particle size and temperature on the hygroscopic behavior of cassava flour from dry groups and to establish its conditions of processing, storage and distribution. Initially, a granulometric analysis was performed in five different batches of cassava flour. Four samples with different particle sizes (coarse, medium and fine) were physico-chemically analyzed and, finally, adsorption and desorption isotherms were made to evaluate the hygroscopic behavior of cassava flour from dry groups at 25°C, 35°C and 45°C, for three fractions of flour with different particle sizes (2,86 mm, 1,85 mm and 0,78 mm mean diameter). Five modified mathematical models, which present the effect of temperature, were fitted to the moisture sorption data and the thermodynamic properties as isosteric heat of sorption, differential entropy and Gibbs free energy were calculated. Differences in the granulometric pattern were not observed in the flour and four different peaks were observed for different batches. The centesimal composition of the three different fractions of flour showed similarity in the constituent values and the major component was starch, which value was higher than 75 g/100 g, for all fractions. The sorption isotherms presented a sigmoid behavior (type II) and the hygroscopic evaluation showed that a slightly decrease in the particle size increases the hygroscopicity of the product, as the decrease of temperature increased, considerably, its hygroscopicity. The study indicated that the microbiological stability of the flour from dry groups, independently of the granulometry, should be ensured when moisture is less than 9 g/100 g, if stored at temperatures from 25°C to 45°C. The modified Oswin model presented the best fit in the prediction of adsorption and desorption isotherms of flour. For both adsorption and desorption processes, independently of the granulometry, it was observed a decrease in the values of isosteric heat of sorption, differential entropy as well as in the Gibbs free energy, with increasing moisture, and the values found for desorption were higher than the adsorption values, which indicated that the amount of energy required for drying the flour from dry groups is higher than the energy involved in the product hydration. Compensation theory was analyzed and successfully achieved for the desorption mechanism of the flour and indicated that the product water loss was governed by enthalpy.

Key words: *Manihot esculenta*; moisture sorption; isotherms; thermodynamic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas químicas da amilose e da amilopectina.....	17
Figura 2. Regiões amorfas e cristalinas e a estrutura interna do grânulo de amido com a visualização do centro ou “hilum”.....	18
Figura 3. Modelo esquemático da relação entre as moléculas de água e a estrutura do amido, no estado amorfo e cristalino.....	18
Figura 4. Fluxograma de processamento da farinha de mandioca do grupo seca.	20
Figura 5. Tipos comuns de isotermas de sorção de produtos higroscópicos: (1) produtos muito higroscópicos; (2) produtos com higroscopicidade moderada; (3) produtos pouco higroscópicos.	23
Figura 6. Classificação das isotermas de sorção.	25
Figura 7. Distribuição granulométrica das cinco amostras de farinha de mandioca do grupo seca. (●) Amostra 1; (●) Amostra 2; (●) Amostra 3; (●) Amostra 4; (●) Amostra 5.....	34
Figura 8. Isoterma de sorção de umidade para a fração grossa da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).....	40
Figura 9. Isoterma de sorção de umidade para a fração média da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).....	41
Figura 10. Isoterma de sorção de umidade para a fração fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).....	41
Figura 11. Isotermas de adsorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C.....	43
Figura 12. Isotermas de dessorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C.....	44
Figura 13. Isotermas de adsorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.....	45
Figura 14. Isotermas de dessorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.....	46
Figura 15. Isotermas de adsorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C, experimentais e preditas pelo modelo de Oswin modificado. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.....	48
Figura 16. Isotermas de dessorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C, experimentais e preditas pelo modelo de Oswin modificado. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.....	49

Figura 17. Calor isostérico de sorção para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção grossa (○), adsorção média (□), adsorção fina (Δ); dessorção grossa (●), dessorção média (■), dessorção fina (▲).....	51
Figura 18. Entropia diferencial para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção grossa (○), adsorção média (□), adsorção fina (Δ); dessorção grossa (●), dessorção média (■), dessorção fina (▲).....	52
Figura 19. Energia livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das fração (a) grossa, (b) média e (c) fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção 25°C (○), adsorção 35°C (□), adsorção 45°C (Δ); dessorção 25°C (●), dessorção 35°C (■), dessorção 45°C (▲).....	54
Figura 20. Energia Livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C. Adsorção grossa (○), adsorção média (□), adsorção fina (Δ); dessorção grossa (●), dessorção média (■), dessorção fina (▲).....	55
Figura 21. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração grossa da farinha de mandioca do grupo seca.....	56
Figura 22. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração média da farinha de mandioca do grupo seca.....	56
Figura 23. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração fina da farinha de mandioca do grupo seca.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e propriedades físico-químicas da farinha de mandioca do grupo seca.	19
Tabela 2. Modelos matemáticos utilizados na predição de isotermas de sorção.....	31
Tabela 3. Caracterização físico-química das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.	35
Tabela 4. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C.	37
Tabela 5. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 35°C.	38
Tabela 6. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 45°C.	39
Tabela 7. Parâmetros do ajuste da Equação de BET linearizada aos dados de sorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.....	42
Tabela 8. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de sorção de umidade da fração grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C.	47
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos calculados para os processos de adsorção e dessorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.	50
Tabela 10. Energia livre de Gibbs, para os processos de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, nas diferentes temperaturas.	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MANDIOCA E O AMIDO	16
3.2 FARINHA DE MANDIOCA	18
3.2.1 Considerações gerais.....	18
3.2.2 Processamento da farinha	19
3.2.3 Padronização da farinha	21
3.3 ÁGUA EM ALIMENTOS.....	22
3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE	23
3.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SORÇÃO DE UMIDADE	26
3.6 TERMODINÂMICA DA SORÇÃO DE UMIDADE.....	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 MATÉRIA-PRIMA	29
4.2 MÉTODOS	29
4.2.1 Análise granulométrica.....	29
4.2.2 Análises físico-química	29
4.2.3 Obtenção dos dados de sorção	30
4.2.4 Determinação da monocamada.....	30
4.2.5 Predição das isotermas de sorção	31
4.2.6 Cálculo do calor isostérico de sorção e da entalpia diferencial	31
4.2.7 Cálculo da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs.....	32
4.2.8 Teoria de compensação entalpia-entropia	32
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS.....	34
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES	35
5.3 AVALIAÇÃO HIGROSCÓPICA DAS FRAÇÕES DA FARINHA	37
5.3.1 Isotermas de sorção de umidade.....	37
5.3.2 Efeito da granulometria no comportamento higroscópico.....	42

5.3.3 Efeito da temperatura no comportamento higroscópico.....	44
5.3.4 Predição das isotermas de sorção de umidade	46
5.3.5 Cálculo do calor isostérico e da entropia diferencial de sorção.....	49
5.3.6 Cálculo da energia livre de Gibbs.....	52
5.3.7 Teoria da compensação entalpia-entropia.....	55
5 CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS	59
APÊNDICE	67

1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma raiz cultivada em todo território nacional e em muitos países tropicais. Desempenha papel importante na dieta alimentar dos brasileiros, pelo seu elevado valor energético. No Brasil, uma parcela da produção da mandioca é destinada ao processamento para a produção da farinha de mesa. O país é o único da América Latina a consumir a farinha de mesa em quantidades expressivas (CEREDA; VILPOUX, 2003).

A farinha de mandioca do grupo seca é um produto amiláceo de amplo consumo na região amazônica (CHISTÉ et al., 2015), e um dos aspectos mais importantes de sua qualidade é a padronização. A heterogeneidade no processamento da farinha de mandioca é, muitas vezes, uma particularidade de cada agroindústria, e a classificação em frações fina, média e grossa não obedecem aos padrões ou técnicas descritas na legislação brasileira. Pouco tem se estudado a respeito da influência da granulometria na estabilidade de alimentos, durante o armazenamento e distribuição.

Em longos períodos de armazenamento, os alimentos secos tendem a adquirir umidade e este fato pode ser usado com um critério para o julgamento da qualidade dos mesmos, uma vez que grande parte dos alimentos pode ser degradado na presença de umidades intermediárias (ASLAN; TOGRUL, 2005).

Como o teor de umidade de modo isolado não é capaz de prever a estabilidade de um produto, torna-se necessária a compreensão da atividade de água (a_w). A a_w representa um dos principais parâmetros da engenharia de alimentos e relaciona a quantidade de água disponível, necessária para que ocorram reações químicas e bioquímicas, transformações físicas e o crescimento microbiano. Quando a umidade de um produto é correlacionada com a sua a_w , à temperatura constante, obtém-se as isotermas de sorção de umidade (LABUZA, 1975).

As isotermas de sorção de umidade são de grande importância para a ciência, tecnologia e engenharia de alimentos, uma vez que fornecem informações que auxiliam no desenvolvimento e otimização de processos, na solução de problemas relacionados ao armazenamento de produtos, na predição da vida de prateleira, na análise e controle de processos de secagem, na definição de embalagens e na escolha de ingredientes apropriados à formulação de produtos (ZHANG et al., 1996; JAMALI et al., 2006)

A determinação experimental de isotermas também está associada com a utilização de modelos matemáticos que correlacionam os dados de sorção. Segundo a literatura, existem mais de 200 modelos que se ajustam a isotermas de sorção de umidade. Estes modelos diferem tanto em sua base teórica ou empírica, quanto na quantidade de parâmetros envolvidos (VAN DEN BERG; BRUIN, 1981; MULET et al., 2002).

O estudo das propriedades termodinâmicas tem sido bastante empregado em alimentos, e a partir de modelos matemáticos de isotermas de sorção, em diferentes temperaturas, é possível calcular os principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de sorção. Propriedades como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs são essenciais para descrever os fenômenos e as reações que ocorrem em nível intermolecular, em diferentes materiais. Além disso, pode ser determinada a umidade até a qual um alimento deve ser seco, para garantir sua estabilidade, bem como calcular a energia necessária para remover uma certa quantidade de água de um produto (AVIARA; AJIBOLA; DAIRO, 2002; BROVCHENKO; OLEINIKOVA, 2008; XIAO; TONG, 2013).

Visando à promoção de aplicações tecnológicas, industriais e comerciais para a farinha de mandioca e suas potencialidades, torna-se necessário contribuir para a inovação dos processos de secagem, armazenagem e distribuição da farinha de mandioca do grupo seca. Para tal, o estudo do efeito da granulometria e da temperatura no comportamento higroscópico da farinha de mandioca do grupo seca e o cálculo dos principais parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de sorção foi realizado, visto que não existem dados na literatura que abordem este tema.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do tamanho da partícula (granulometria - um padrão de identidade da farinha de mandioca) e da temperatura (condição de armazenamento) no comportamento higroscópico da farinha de mandioca do grupo seca.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a análise granulométrica de diferentes lotes da farinha de mandioca do grupo seca comercial, para definir faixas de tamanho de partículas para o produto;
- Realizar a caracterização físico-química das frações fina, média e grossa da farinha;
- Construir isotermas de adsorção e dessorção de umidade das frações fina, média e grossa da farinha, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C;
- Avaliar o ajuste de modelos matemáticos aos dados de sorção de umidade da farinha;
- Determinar parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo de sorção de umidade da farinha;
- Estabelecer condições de processamento e armazenamento para a farinha de mandioca do grupo seca.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MANDIOCA E O AMIDO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é um alimento muito presente nos trópicos, sobretudo em países em desenvolvimento. É empregada na alimentação humana e animal e na indústria de processamento, em todo mundo. No ano de 2014, o Brasil produziu cerca de 23 milhões de toneladas de mandioca, com um rendimento médio da produção de 14.826 kg/m² (SOCIEDADE BRASILEIRA DE MANDIOCA, 2013; IBGE, 2014).

Pertencente à família *Euphorbiaceae*, a mandioca apresenta o padrão normal anatômico de desenvolvimento até o início do processo de tuberização. Ela possui ciclo de desenvolvimento composto por cinco fases fisiológicas: quatro ativas e uma de repouso vegetativo. A primeira fase é a brotação da maniva, na qual surgem as primeiras raízes fibrosas depois do 7º dia de plantio; na segunda fase há a contínua formação do sistema radicular com duração aproximada de 70 dias; na terceira fase ocorre o desenvolvimento da parte aérea com duração de 90 dias, simultaneamente com o espessamento de algumas raízes fibrosas para o acúmulo de amido; a quarta fase corresponde ao espessamento das raízes de reserva em diâmetro e na quinta e última fase, fase de repouso, a planta perde a sua folhagem de forma natural, encerra suas atividades vegetativas. É nesta fase que a planta armazena o máximo de reserva de amido, pela translocação de substâncias de reserva para as raízes. Após esse período recomeça uma nova fase de crescimento, onde inicia novamente a formação de ramas e folhas (TERNES, 2002).

A mandioca é uma cultura de grande importância socioeconômica, cultivada em todas as regiões brasileiras, nas mais diversas condições edafo-climáticas. Apesar de ser cultivada em todo o país, a produção de mandioca concentra-se em três Estados, que detêm mais de 47% da produção brasileira: o Pará (4,9 milhões de toneladas – 21,14% da produção), o Paraná (3,9 milhões de toneladas – 17,03% da produção) e a Bahia (2,1 milhões de toneladas – 9,17% da produção) (IBGE, 2014).

Dentre as mesorregiões produtoras de mandioca no estado do Pará, em 2014, destacaram-se a região Nordeste, com produção de 2.197.220 t e o Baixo Amazonas, com 1.416.180 t da produção. Os municípios paraenses com as cinco principais posições de destaque são: Santarém (858.840 t), Tomé-Açu (671.280 t), São Miguel do Guamá (663.175 t), Bragança (591.885 t) e Óbidos (547.680 t) (IBGE, 2014).

A mandioca é caracterizada pelo seu alto valor energético, com quantidades majoritárias de amido (> 80% da matéria seca), além de conter fibras e alguns minerais como K, Ca, P, Na e Fe. Por outro lado, a mandioca apresenta baixos teores de gorduras, proteínas e cinzas. O

amido representa a principal fonte de reserva das plantas superiores e sua composição depende de fatores como: variedade, condições climáticas e condições de estocagem da matéria-prima (KEARSLEY; DZIEDZIC, 1995; OLOMO; AJIBOLA, 2003; DIAS; LEONEL, 2006).

O amido se apresenta na forma de grânulos, com formatos e tamanhos que variam de acordo com a fonte botânica. Os grânulos de amido são representados por duas macromoléculas: a amilose e a amilopectina, as quais diferem no tamanho molecular e no grau de ramificações (MIZUKAMI; TAKEDA; HIZUKURI, 1999). A amilose é uma molécula essencialmente linear, formada por unidades de glicose ligadas em α -1,4 e apresenta pequeno número de ramificações, ao passo que a amilopectina é uma molécula altamente ramificada, também composta por unidades de glicose ligadas em α -1,4, mas com 5 a 6% de ligações em α -1,6, nos pontos de ramificação (Figura 1) (BEMILLER; HUBER, 2010).

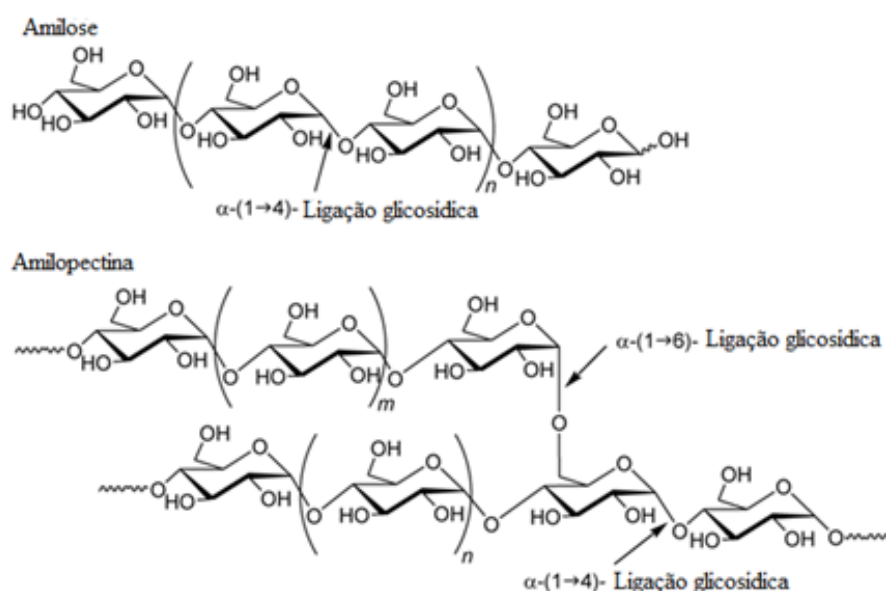


Figura 1. Estrutura química da amilose e da amilopectina.

Fonte: Kadokawa (2012).

No centro do grânulo de amido está localizado o “hilum”, considerado o ponto original de crescimento do grânulo (Figura 2). As regiões cristalinas e amorfas do amido surgem a partir da coexistência de moléculas lineares de amilose e ramificadas de amilopectina, no grânulo de amido, unidas por ligações de hidrogênio (Figura 2). As partes lineares da molécula de amilopectina dão origem às regiões cristalinas dos grânulos, enquanto a região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000; RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

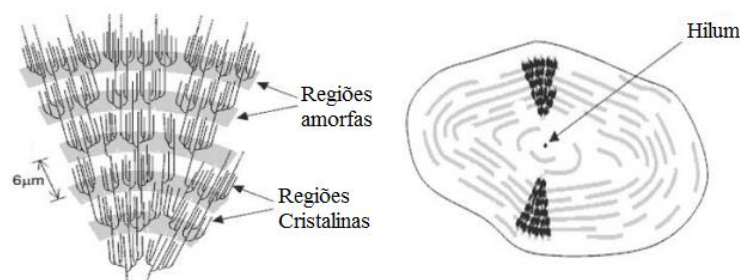


Figura 2. Regiões amorfas e cristalinas e a estrutura interna do grânulo de amido com a visualização do centro ou “hilum”.

Fonte: Modificado de Parker e Ring (2001).

Nas regiões amorfas e na superfície dos cristais são os locais onde geralmente inicia a sorção de água pelo amido, por meio de ligações de hidrogênio das moléculas de água aos grupos hidroxila da amilose e da amilopectina (Figura 3). As regiões cristalinas do amido resistem à penetração da água no início, porém as moléculas de água afetam a estrutura do amido e agem como plastificante das regiões amorfas. Com o aumento da atividade de água, ocorre o inchamento dos grânulos de amido devido a água adsorvida e o grau de cristalinidade diminui (URQUHART, 1959; AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004).

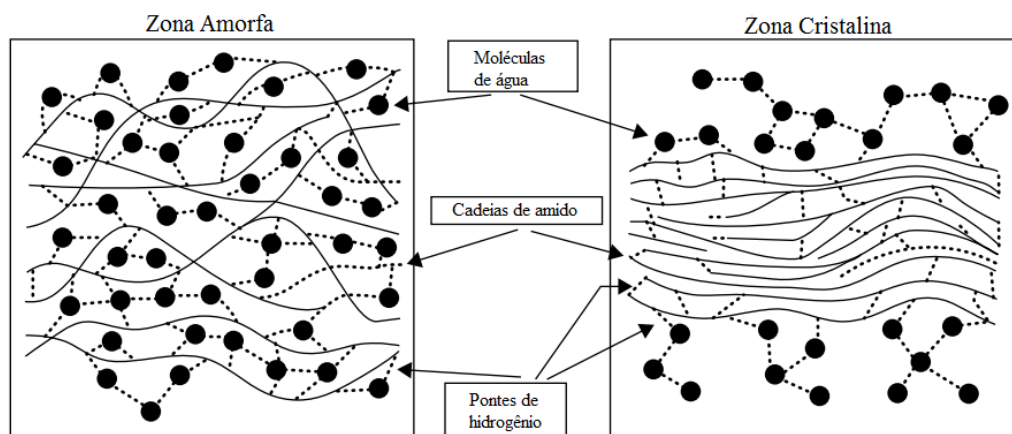


Figura 3. Modelo esquemático da relação entre as moléculas de água e a estrutura do amido, no estado amorfo e cristalino.

Fonte: Modificado de Muezing (1991).

3.2 FARINHA DE MANDIOCA

3.2.1 Considerações gerais

A farinha de mesa é um dos principais produtos da mandioca difundidos pelo país e se apresenta como alternativa para prolongar a vida útil das raízes da mandioca recém-colhidas,

que apresentam umidade em torno de 60%, uma vez que dificulta o crescimento microbiano e evita processos deteriorativos (FERREIRA NETO; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2003).

A farinha de mandioca está especialmente presente em parte das refeições diárias dos brasileiros do Norte e Nordeste e se caracteriza por apresentar alto valor energético. Na região Norte, o consumo da farinha de mandioca é muito representativo, pois o produto contribui com 20 a 50% da demanda energética diária (em função da alta quantidade de amido). O produto é utilizado pelas populações rurais e urbanas de baixa renda, na forma de beijus, mingaus e farofas (SGARBIERI, 1987; FERREIRA NETO; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2003).

A farinha de mandioca do grupo seca se destaca entre as farinhas obtidas das raízes da mandioca. O produto é obtido das raízes sadias, devidamente limpas, descascadas, trituradas, raladas, moídas, prensadas, desmembradas, peneiradas, secas à temperatura adequada, podendo novamente ser peneirada, antes de ser utilizada (BRASIL, 2011). Chisté et al. (2015) realizaram a caracterização físico-química da farinha de mandioca do grupo seca, cujos valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição e propriedades físico-químicas da farinha de mandioca do grupo seca.

Parâmetro	Farinha de mandioca do grupo seca
Umidade (g/100 g)	9,17 ± 0,02
Cinzas (g/100 g)	0,83 ± 0,01
Lipídeos (g/100 g)	0,26 ± 0,06
Proteínas (g/100 g)	0,52 ± 0,01
Amido total (g/100 g)	76,57 ± 1,72
Açúcares totais (g/100 g)	1,10 ± 0,02
Açúcares redutores (g/100 g)	0,51 ± < 0,01
Atividade de água (a_w)	0,53 ± < 0,01

Fonte: Chisté et al. (2015).

3.2.2 Processamento da farinha

As indústrias que processam a farinha de mandioca operam em escalas que variam desde pequenas unidades artesanais (casas comunitárias ou privadas, que produzem de 6 a 10 sacas de 50 kg por dia), até unidades de grande porte, que processam, em média, 300 sacas de farinha por dia. Existem ainda as unidades de médio porte que, geralmente, têm capacidade instalada para processar 100 sacas por dia (DIAS; LEONEL, 2006). A Figura 4 ilustra o fluxograma de processamento da farinha de mandioca do grupo seca.

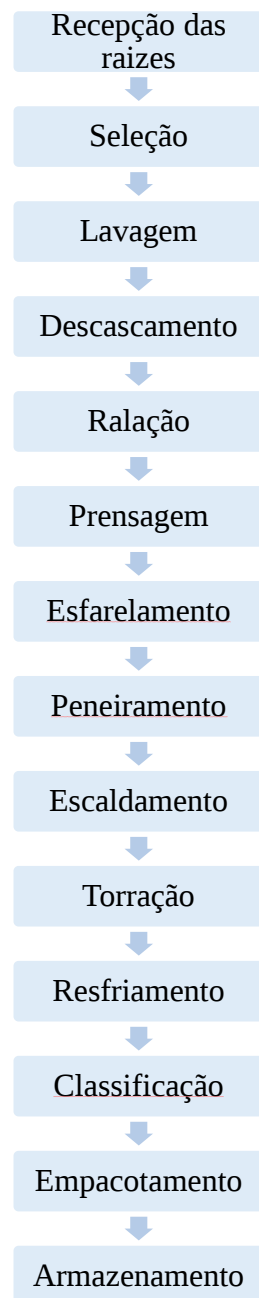


Figura 4. Fluxograma do processamento da farinha de mandioca do grupo seca.

Fonte: Modificado de Bezerra (2006).

As raízes de mandioca devem ser recebidas à temperatura ambiente, em boas condições de higiene e previamente selecionadas, de acordo com a integridade na textura, coloração e odor característico. As raízes então são lavadas para a eliminação das impurezas (pedra, terra, cascas, películas, etc.). O descascamento, mecânico ou manual, é necessário para a retirada das películas e cascas ainda aderidas às raízes. Uma segunda lavagem é realizada para a retirada de impurezas remanescentes. Na ralação é utilizado um ralador elétrico, para transformar em massa uniforme e íntegra as raízes descascadas e limpas. A prensagem é realizada para retirar

o excesso de água da massa ralada, antes da etapa de torração. A prensagem diminui a ocorrência de fermentações indesejáveis, economiza tempo, energia e evita a formação de goma, o que reduz a aglutinação da massa. Ao sair da prensa, a massa triturada se encontra na forma compactada e coesa, então é esfarelada para permitir o peneiramento. Esta etapa é realizada afim de dar uniformidade ao produto, bem como reter fibras e pedaços de cascas remanescentes das etapas anteriores. O escaldamento é realizado com a finalidade de atribuir o sabor característico ao produto e retirar parte do ácido cianídrico, tóxico ao ser humano. Na torração, a massa é distribuída de maneira lenta em finas camadas no forno de torração, onde é constantemente movimentada do início ao final do processo. A etapa de resfriamento é considerada crítica para o armazenamento, pois evita o crescimento de bolores e a aglomeração dos grãos de farinha. Para a obtenção de um produto homogêneo, peneiras são utilizadas na obtenção da farinha na granulometria desejada, em função das exigências do mercado. O empacotamento é feito em sacos de 1 kg para venda a varejo e de 50 kg para venda no atacado. O armazenamento ocorre em locais secos e ventilados (BEZERRA, 2006).

O processamento das raízes da mandioca deve ocorrer em um intervalo máximo de 36 horas após a colheita, de modo a evitar perdas e escurecimento, pois logo após a colheita o processo de fermentação das raízes é iniciado. Devem ser evitados atritos e esfolamentos das raízes, o que pode acelerar o início da fermentação, resultando em produtos de qualidade inferior (CHISTÉ; COHEN, 2006).

3.2.3 Padronização da farinha

Um dos aspectos importantes na qualidade da farinha de mandioca é a sua padronização, por tamanho de partículas. As maiores diferenças observadas nas granulometrias das farinhas de mandioca podem ser atribuídas, sobretudo, aos pequenos produtores, que adotam maneiras peculiares de processar o produto (DIAS; LEONEL, 2006).

A heterogeneidade no processamento da farinha de mandioca é, muitas vezes, uma particularidade de cada agroindústria, cujas classificações em frações fina, média e grossa não obedecem aos padrões ou técnicas descritas na legislação brasileira referente a Instrução Normativa nº 52/2011. Para Cereda e Vilpoux (2003), a diferença na classificação adotada por diferentes empresas (em nível regional e nacional), pode dificultar a comercialização do produto. As principais divergências encontradas estão relacionadas com as técnicas utilizadas durante o processamento (DIAS; LEONEL, 2006). Para Araújo e Lopes (2008), a devida manutenção das serras que compõem o triturador (na etapa de trituração) são primordiais para a homogeneização da massa e posterior definição da granulometria.

A influência da granulometria no comportamento higroscópico de produtos alimentícios tem sido pouco estudada, porém pesquisa realizada por Corrêa et al. (2016) não observou o efeito da granulometria na sorção de umidade, durante o armazenamento das frações grossa, média e fina de café. Comportamento semelhante foi observado por Oliveira et al. (2014), também para café. Moreira et al. (2012), por sua vez, observaram uma maior higroscopicidade para as sementes de chia íntegras, quando comparados com as sementes de chia trituradas. Vale ressaltar que estudos de tal natureza não foram encontrados na literatura científica, para farinhas em geral, incluindo a farinha de mandioca.

3.3 ÁGUA EM ALIMENTOS

A água pode se apresentar sob duas formas em alimentos: água ligada e água livre. A água ligada é a fração que interage com os solutos e outros constituintes não aquosos, em vários graus de ligações. A água que está disponível para o crescimento de micro-organismos e para reações enzimáticas, corresponde à água livre e apresenta as mesmas propriedades da água pura (BEMILLER; HUBER, 2010).

As principais alterações observadas em alimentos ocorrem devido à presença da água que, além de afetar a natureza física e as propriedades dos produtos, interage de forma mútua e complexa com o meio que envolve o produto. Esta interação é dependente da composição química do produto (proteínas, açúcar, amido, gordura, etc.) (PARK, 2008; SILVA et al., 2010).

A relação existente entre a água e os outros componentes de um produto define a sua higroscopicidade, a qual estabelece a habilidade que um alimento possui de adsorver umidade de ambientes que apresentam altas umidades relativas. A higroscopicidade é uma propriedade marcante em produtos alimentícios de baixa umidade, e seu conhecimento é fundamental para estabelecer condições de manipulação, processamento, estocagem e consumo para o produto (ALEXANDRE; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2007; CANUTO; AFONSO; COSTA, 2014).

O teor de umidade presente em um alimento não é suficiente para prever, de maneira isolada, a estabilidade do produto, e sim a condição em que ele se encontra. A água disponível para as atividades bioquímica, enzimática e microbiana é, na verdade, quem determina a vida útil do produto e é definida como atividade de água (a_w). A a_w corresponde à razão entre a pressão de vapor de água em equilíbrio na amostra (P) e a pressão de vapor saturada da água pura (P_0), na mesma condição de temperatura, de acordo com a Equação (1) (LABUZA, 1975).

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

Quando um alimento está em equilíbrio com o ambiente ocorre a equivalência entre a a_w do produto e a umidade relativa (UR), exercida por uma solução ou um ambiente isolado. A Equação (2) mostra a relação entre a a_w e a UR, e permite prever quais alimentos ganharão ou perderão umidade, quando forem submetidos em ambiente com determinada UR (LABUZA, 1975).

$$a_w = \frac{UR}{100} \quad (2)$$

3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

Quando um material biológico é exposto em ambientes com umidade relativa e temperatura constantes, ocorre transferência de calor e de massa, de modo que o equilíbrio termodinâmico entre a umidade e a temperatura do produto e do ambiente sejam atingidos; para tal é necessário que exista gradiente de umidade e de temperatura. O equilíbrio acontece no momento em que a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala a pressão de vapor da água no ar, na referida temperatura (TREYBALL, 1968). O estudo desse fenômeno se dá através das isotermas de sorção de umidade, as quais são específicas para cada produto (ORDÓÑES, 2005).

Quando a umidade de um produto (expresso como a massa de água por unidade de matéria seca) é relacionada com a sua a_w correspondente, à temperatura constante, obtém-se as curvas de equilíbrio denominadas de isotermas de sorção de umidade (THYS et al., 2010). A Figura 5 apresenta as formas mais comuns de isotermas de sorção de umidade de produtos higroscópicos.

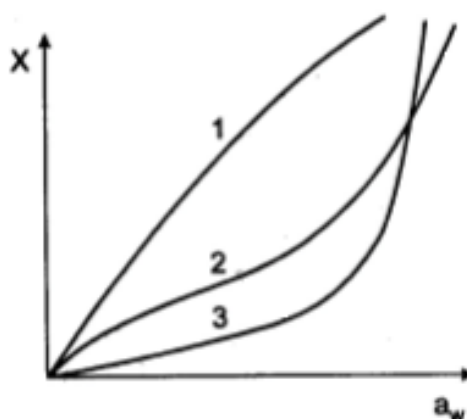


Figura 5. Tipos comuns de isotermas de sorção de umidade de produtos higroscópicos: (1) produtos muito higroscópicos; (2) produtos com higroscopicidade moderada; (3) produtos pouco higroscópicos.

Fonte: Kaminsky e Krudra (2000).

As isotermas podem ser de adsorção e de dessorção de umidade. Na adsorção, o produto completamente seco é submetido a atmosferas com diferentes umidades relativas, e o aumento de peso devido ao ganho de água é acompanhado. Na dessorção, por sua vez, o produto úmido é colocado nas mesmas atmosferas de umidades relativas, e a redução do peso da amostra devido à perda de água é acompanhada. O conhecimento das isotermas de adsorção e dessorção de umidade pode ser de fundamental importância na determinação do tempo de secagem, na seleção do equipamento adequado para a secagem e do material de embalagem, na previsão da estabilidade durante a vida-de-prateleira do produto e no transporte do mesmo (HOSSAIN et al., 2001; Al-MUHTASEB; McMINN; MAGEE, 2004; PAGLARINI, 2013).

A partir das isotermas de sorção também é possível calcular o valor da monocamada, que está relacionada com o início de uma série de reações químicas de deterioração em alimentos. Adicionalmente, a secagem de produtos em níveis de umidade inferiores a monocamada pode representar gastos desnecessários de energia (ROCKLAND, 1957).

De acordo com Labuza (1975), a forma como a isoterma é apresentada demonstra como a água está ligada ao alimento. Segundo o autor, as isotermas são divididas em três regiões, sendo:

- (a) Região monomolecular ($a_w < 0,2$) – A água presente nesta região está ligada por meio de sítios polares com energia elevada (grupos iônicos do tipo carboxílico e amínico), e a sua remoção requer uma quantidade de energia maior que o calor latente de vaporização da água;
- (b) Região multimolecular ($0,2 < a_w < 0,6$) – Representa a região na qual a água está ligada por pontes de hidrogênios aos grupos hidroxílicos e amínicos dos alimentos;
- (c) Região de condensação capilar ($a_w > 0,6$) – Nesta região a água denominada de livre é a predominante, a qual condensa na estrutura porosa do alimento e atua como solvente para diversos solutos.

Para que se prolongue a vida de prateleira de produtos alimentícios é necessário que a a_w seja mantida abaixo de 0,6, pois nessas condições não ocorre a atividade de micro-organismos (SCOTT, 1957). Assim, o conhecimento das isotermas de sorção pode auxiliar na predição da vida útil de alimentos embalados, susceptíveis à umidade do ambiente durante o armazenamento e distribuição (KULCHAN; BOONSUPTHIP; SUPPAKUI, 2010).

As isotermas de sorção podem ser classificadas em cinco diferentes grupos (BRUNAUER et al., 1940), conforme apresentado na Figura 6.

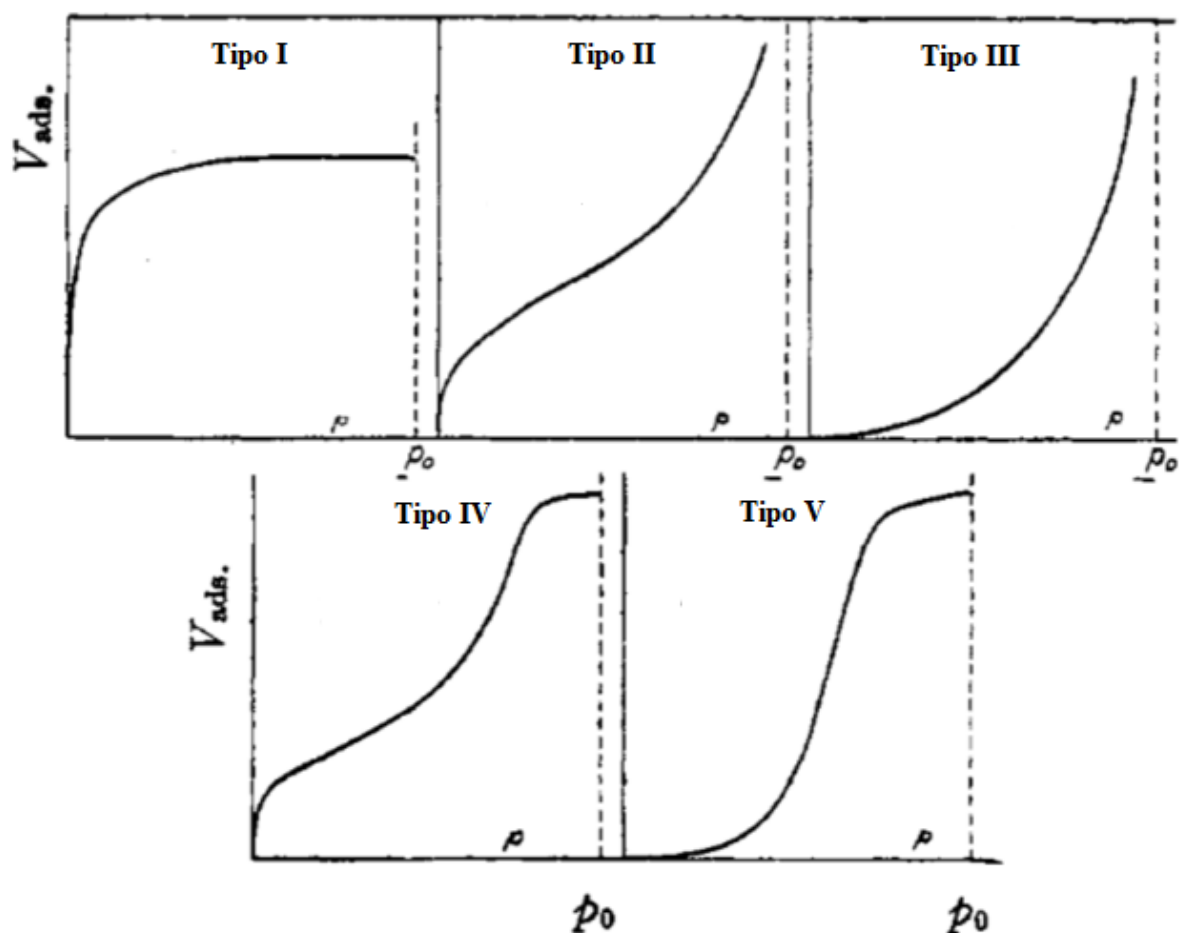


Figura 6. Classificação das isotermas de sorção.

Fonte: Brunauer (1940).

Isotermas do tipo I apresentam um patamar definido a partir de baixas pressões. Este tipo de comportamento corresponde a um mecanismo de adsorção em microporos e é característico de sólidos microporosos com áreas desprezíveis. As isotermas tipos II e III são características da adsorção em multicamadas e podem ser evidenciadas em sólidos não porosos, mesoporos e macroporosos. As isotermas do tipo IV e V apresentam patamares bem definidos, que indicam a condensação capilar; esses patamares correspondem ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido (BRUNAUER et al., 1940). Um procedimento analítico para classificar isotermas de sorção de umidade foi proposto por Blahovec e Yanniotis (2009). O procedimento classifica isotermas de sorção em: tipo I – *Langmuir-like*, tipo II – *GAB-like* (IIa, IIb e IIc) e tipo III – *Solution-like*. A rotina foi aplicada e validada para 115 isotermas de sorção de umidade, de diferentes produtos agrícolas e/ou alimentícios.

As isotermas mais comuns em alimentos são as do tipo II (características de produtos amiláceos e ricos em proteínas) e as do tipo III (características de produtos ricos em sólidos solúveis como açúcares) (BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009). Alimentos como: farinha de

mandioca temperada (SANTOS; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2004), farinha de tapioca (CHISTÉ et al., 2012), farinha de mandioca do grupo seca e d'água (CHISTÉ et al.; 2015) e outros produtos amiláceos, como amido de mandioca (PERDOMO et al., 2009; SOUZA; SOUZA; PENA, 2013), apresentaram isotermas do tipo II. Isotermas do tipo III também foram observadas em alguns produtos alimentícios, como: cupuaçu em pó (SILVA; SILVA; PENA, 2008) e açaí em pó (PENA; MENDONÇA; ALMEIDA, 2010).

A histerese é o fenômeno observado pela não sobreposição das isotermas de adsorção e dessorção de um produto, e pode acontecer devido a fatores como: a condensação capilar, a mudanças na estrutura física do material, a presença de impurezas na superfície do material e mudanças de fase. A histerese pode ser utilizada como um índice de qualidade de alimentos, uma vez que, quanto maior o efeito de histerese menor é a estabilidade do produto (CAURIE, 2007; PAGLARINI, 2013).

3.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DA SORÇÃO DE UMIDADE

Os modelos matemáticos são ferramentas importantes na construção de isotermas de sorção, pois com poucos pontos experimentais é possível construir uma isoterma, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para obtenção de pontos nas regiões de baixas e altas a_w ; pontos estes de difícil determinação experimental, devido à limitação dos higrômetros (baixas a_w) e ao desenvolvimento de fungos (altas a_w) (ROCKLAND, 1957).

Existem inúmeros modelos matemáticos capazes de prever o comportamento de sorção de umidade de alimentos, os quais descrevem a relação existente entre a umidade de equilíbrio e a a_w do produto. Os modelos matemáticos reportados na literatura podem ser classificados em: teóricos, empíricos ou semi-empíricos (AL-MUHTASEB et al., 2004). Os modelos teóricos, geralmente, baseiam-se na equação de Langmuir, cujo fundamento está nas forças que atuam entre a superfície do adsorvente e o vapor de água que é condensado na mesma, sob a forma de uma camada monomolecular (LANGMUIR, 1918). Os modelos mais comumente utilizados para descrever isotermas de sorção de umidade de alimentos são as equações de BET, Oswin, Smith, Halsey, Henderson, Chirife e Iglesias e GAB (SAHIN; GÜLUM, 2006).

É importante ressaltar que não existe uma equação geral capaz de prever todos os tipos de isotermas de sorção de alimentos, em qualquer condição de trabalho, pois a a_w depende fortemente da composição do produto e da interação da água com os diferentes componentes do produto, nas condições de equilíbrio termodinâmico (WELTI-CHANES; VEGARA, 1997).

Algumas equações apresentam a inclusão do efeito da temperatura como um dos parâmetros. Apesar da maioria destas equações não ter base científica para justificar a inclusão do efeito da temperatura, geralmente sua posição é definida por tentativa e erro, durante o ajuste aos dados de sorção (JAIN et al., 2010). As equações de Chung-Pfost modificada e Henderson modificada são modelos empregados satisfatoriamente em grãos amiláceos e materiais fibrosos. A equação de Halsey modificada é adequada para produtos que apresentam altos teores de lipídeos e proteínas e o modelo de Oswin modificado, por sua vez, mostrou bons ajustes para produtos como pipoca, casca de amendoim e algumas variedades de milho e trigo. O modelo de GAB modificado é considerado o mais versátil, por ter aplicação para vários materiais inorgânicos e produtos alimentícios, em uma ampla faixa de a_w (CORDEIRO; RAGHAVAN; OLIVEIRA, 2006).

3.6 TERMODINÂMICA DA SORÇÃO DE UMIDADE

As propriedades termodinâmicas fornecem informações importantes sobre a microestrutura e os fenômenos físicos que ocorrem na superfície de alimentos, bem como sobre as propriedades da água e os parâmetros da cinética de sorção (RIZVI; BENADO, 1984). Segundo Aviara, Ajibola e Dairo (2002), as análises termodinâmicas em alimentos também são utilizadas quando se deseja determinar o ponto final no qual determinado alimento pode ser desidratado e alcançar uma qualidade estável, com uma umidade ótima e o mínimo de energia requerida para remover certa quantidade de água. A partir das isotermas de sorção, em diferentes temperaturas, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos que, normalmente, incluem o calor isostérico de sorção, a energia livre de Gibbs, e a entalpia e a entropia diferenciais (XIAO; TONG, 2013).

O calor isostérico de sorção de umidade do alimento é um bom parâmetro para estimar a quantidade mínima de calor requerida para remover uma quantidade de água do produto, bem como permite fazer algumas deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que acontecem na superfície do mesmo (BON; VÁQUIRO; MULET, 2012). A energia livre de Gibbs está associada com a espontaneidade do processo e indica a afinidade das moléculas de água pelos constituintes de produto (TAITANO et al., 2012).

A entalpia diferencial é a medida das mudanças decorrentes do processo de sorção e indica o nível das forças de atração e repulsão do sistema. Por sua vez, a entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção para um determinado nível energético e está associada com a reorganização espacial que acontece na interface entre a água e o soluto (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996; MARTÍNES-LAS HERAS et al., 2014).

Para melhor expressar as mudanças que ocorrem na estrutura de uma série de compostos presentes em uma reação específica, torna-se necessária a compreensão da teoria da compensação entalpia-entropia, que estabelece que quanto mais fortes são as interações moleculares (relacionadas com a entalpia), maior será a diminuição na liberdade configuracional da molécula e maior será a ordem dentro do sistema (relacionada com a entropia) (LEFFLER, 1995).

A termodinâmica que envolve a sorção do vapor de água, em função da temperatura, fornece um critério confiável para prever a estabilidade de armazenamento e a vida-de-prateleira de alimentos desidratados (VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ et al., 2014). Devido ao carácter exotérmico da adsorção, um aumento na temperatura quase sempre resulta em perda da umidade de equilíbrio do produto, em dada umidade relativa. Geralmente, o efeito da temperatura é expressivo em produtos de baixa à intermediária a_w (MARTÍNES-LAS HERAS et al., 2014).

O fato dos parâmetros termodinâmicos do processo de sorção de umidade da farinha de mandioca ainda não terem sido reportados na literatura científica, motivou esta pesquisa. Tais informações podem ser úteis para entender melhor a estabilidade do produto ao armazenamento, otimizar o processo de secagem e ter a melhor compreensão da energia necessária para os cálculos destas etapas (MULET et al., 1999).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

As farinhas de mandioca do grupo seca utilizadas no estudo foram adquiridas, em cinco diferentes lotes, diretamente do fabricante (nas “casas de farinha” ou “casas de forno”), nos municípios de Santa Izabel do Pará e Santa Maria do Pará, no ano de 2016. Os produtos foram obtidos na forma bruta, logo após a etapa de torração e antes de serem submetidos a etapa de classificação (peneiramento). As amostras foram coletadas em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade, transportadas e armazenadas em temperatura ambiente no Laboratório de Fontes Amiláceas da UFPA.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Análise granulométrica

Os cinco diferentes lotes da farinha de mandioca do grupo seca foram submetidos à análise granulométrica, com um conjunto de peneiras (4, 6, 8, 9, 10, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 35, 42, 48 *mesh* e um fundo – ABNT). O peneiramento seguiu a metodologia descrita por Álvares (2014). Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados desta análise foram utilizados para definir as três diferentes faixas de granulometria da farinha, a serem utilizadas na pesquisa.

4.2.2 Análises físico-química

As seguintes análises físico-químicas foram realizadas, em triplicata, nas três frações da farinha de mandioca do grupo seca utilizadas na pesquisa:

pH – Foi determinado em pHmetro, da marca Hanna Instruments, modelo HI9321, previamente calibrado com soluções tampão pH 4,0 e 7,0, de acordo com o método 981.12 da AOAC (1997);

Acidez total titulável – Foi determinada por titulação potenciométrica com NaOH 0,1 N, com o auxílio de um pHmetro, sendo os resultados expressos em mEq NaOH/100g da amostra, segundo método 942.15 da AOAC (2002);

Umidade – Foi determinada pelo método gravimétrico, por secagem da amostra em estufa a 105°C, até peso constante, de acordo com o método 920.151 da AOAC (1997);

Cinzas – Foram determinadas gravimetricamente, por calcinação da amostra a 550°C, de acordo com o método 930.05 da AOAC (1997);

Proteínas totais – Foram determinadas a partir do nitrogênio total contido na amostra, de acordo com o método Kjeldahl, número 920.87 da AOAC (1997). Na conversão nitrogênio em proteína foi utilizado um fator de 5,75 (proteína vegetal);

Lipídios – Foram determinados pelo método Soxhlet, utilizando éter de petróleo como solvente extrator, de acordo com o método 922.06 da AOAC (1997);

Amido total – Foi determinado conforme metodologia descrita por Cereda et al. (2004), com a adaptação da hidrólise ácida em autoclave;

Açúcares redutores – Foram determinados pelo método titulométrico de Fehling, de acordo com a AOAC (1995), método nº 958.06;

Açúcares totais – Foram determinados pelo método titulométrico de Fehling, de acordo com a AOAC (1997), método nº 920.183b.

4.2.3 Obtenção dos dados de sorção

Os dados de sorção de umidade das amostras de farinha foram obtidos conforme a metodologia descrita por Souza, Souza e Pena (2013). Na obtenção dos dados de adsorção, amostras do produto foram pesadas (≈ 1 g) em cápsulas do aparelho de atividade de água (a_w) e submetidas à desidratação complementar, em dessecador contendo sílica-gel na base, sob vácuo e na temperatura de trabalho, por um período de 24 horas. Posteriormente, as amostras foram transferidas para um dessecador contendo água destilada na base e o conjunto foi mantido em uma estufa DBO, na temperatura de trabalho ($T \pm 1^\circ\text{C}$). Para a obtenção dos dados de dessorção, as mesmas amostras submetidas ao processo de adsorção foram mantidas em dessecador contendo água destilada na base, nas temperaturas de trabalho, por 24 horas, de modo que ocorresse a umidificação das amostras. Em seguida, as amostras foram transferidas para um dessecador contendo sílica-gel na base, e o conjunto foi mantido no ambiente com temperatura controlada. Tanto para a adsorção quanto para dessorção, amostras foram retiradas em duplicata, em tempos crescentes (equilíbrio dinâmico). A umidade das amostras foi determinada por diferença de massa, com auxílio de uma balança analítica e a a_w foi medida em um termohigrômetro AquaLab Series 3TE da DECAGON. Foram obtidos dados de adsorção e dessorção de umidade a 25°C , 35°C e 45°C , para a farinha em três diferentes granulometrias: grossa (diâmetro médio = 2,86 mm), média (diâmetro médio = 1,85 mm) e fina (diâmetro médio = 0,78 mm).

4.2.4 Determinação da monocamada

A umidade da monocamada (m_o) foi determinada pela equação de BET linearizada (Equação 3) (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938), por regressão linear e com auxílio do aplicativo Microsoft Office Excel 2013.

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \frac{1}{m_o C} + \frac{(C-1)}{m_o C} \cdot a_w \quad (3)$$

onde: m = umidade (g H₂O/100 g b.s.); a_w = atividade de água (adimensional); m_o = umidade da monocamada (g H₂O/100 g, b.s.); C = constante relacionada ao calor de sorção.

4.2.5 Predição das isotermas de sorção

Na predição dos dados de sorção de umidade e consequentemente das isotermas de adsorção e dessorção de umidade foram testados os modelos matemáticos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos matemáticos utilizados na predição de isotermas de sorção.

Nº	Nome do modelo	Equação*	Número de parâmetros
1	Chung–Pfof modificado	$m = \frac{-1}{a} \ln \left[-\frac{(T+b)}{c} \ln(a_w) \right]$	3
2	GAB modificado	$m = \frac{a \left(\frac{C}{T} \right) b a_w}{(1 - b a_w) \left[1 - b a_w + \left(\frac{C}{T} \right) b a_w \right]}$	3
3	Halsey modificado	$m = \left[\frac{-\exp(a+b.T)}{\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{c}}$	3
4	Henderson modificado	$m = \left[-\frac{1}{a(T+b)} \ln(1-a_w) \right]^{\frac{1}{c}}$	3
5	Oswin modificado	$m = (a+b.T) \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^{\frac{1}{c}}$	3

*Argyropoulos et al. (2012)

m = umidade de equilíbrio (g/100 g b.s.); a_w = atividade de água; T = temperatura (°C); a , b e c = parâmetros de ajuste dos modelos.

4.2.6 Cálculo do calor isostérico de sorção e da entalpia diferencial

O calor isostérico líquido de sorção (q_{st}) ou entalpia diferencial de sorção foi determinado pela Equação 4 (RIZVI, 1986), a partir do coeficiente angular da reta, obtida pela correlação $\ln(a_w)$ versus $1/T$, para a faixa de umidade de equilíbrio compreendida entre 5 e 35 kg H₂O/kg b.s. O calor latente de vaporização da água pura (λ_{vap}) foi calculado pela expressão

matemática cúbica (Equação 5), para a temperatura de 35°C, que corresponde à temperatura média de trabalho.

$$q_{st} = -R \left[\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right] \quad (4)$$

$$\lambda_{vap} = 2500,8 - 2,36T + 0,0016T^2 - 0,00006T^3 \quad (5)$$

O calor isostérico de sorção (Q_{st}) foi calculado pela adição do valor de λ_{vap} ao valor de q_{st} , obtido para cada nível de umidade de equilíbrio (Equação 6).

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (6)$$

onde: R = constante universal dos gases (0,4619 kJ/kg.K).

4.2.7 Cálculo da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs

A entropia diferencial (ΔS) pode ser determinada com base na equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 7) (McMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005).

$$\Delta S = \frac{Q_{st} - \Delta G}{T} \quad (7)$$

A energia livre de Gibbs foi calculada pela seguinte Equação:

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (8)$$

Substituindo a Equação (8) na Equação (7) e rearranjando, obtém-se a seguinte relação:

$$-\ln(a_w)|_m = \frac{Q_{st}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

A entropia diferencial (ΔS) foi calculada a partir do coeficiente linear (intercepção da reta) da relação $\ln(a_w)$ versus $1/T$, para um nível de umidade de equilíbrio entre 5 a 35 kg H₂O/kg b.s.

4.2.8 Teoria de compensação entalpia-entropia

A teoria de compensação entalpia-entropia é a relação linear entre ΔH e ΔS (Equação 10) (McMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005). A partir de um gráfico ΔH versus ΔS , foi determinado os valores da temperatura isocinética (T_β) (TELIS-ROMERO *et al.*, 2005), para o processo de dessorção de umidade da farinha.

$$\Delta H = T_\beta \Delta S + \Delta G_\beta \quad (10)$$

onde: ΔG_β é a energia livre de Gibbs a T_β .

Um teste de validação da teoria de compensação é recomendado e consiste na comparação da temperatura isocinética com a temperatura harmônica média (T_{mh}) (Equação 11) (KRUG, HUNTER, GRIEGER, 1976).

$$T_{mh} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (11)$$

onde: n é o número de isotermas de sorção de umidade usadas.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das análises físico-químicas das diferentes frações da farinha de mandioca do grupo seca foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste complementar de Tukey, a 5% de probabilidade, para comparação de médias, utilizando o aplicativo Statistica 7.0 (STATSOFT INC., 2004).

Para os ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais de sorção de umidade foi utilizada a análise de regressão não-linear, também com auxílio do aplicativo Statistica 7.0 (STATSOFT INC., 2004). Foi utilizada a metodologia de estimativa de Levenberg Marquardt e um critério de convergência de 10^{-6} . Para a análise do grau de ajuste dos modelos foram consideradas as magnitudes do coeficiente de determinação (R^2), do desvio médio relativo (P) e do erro médio quadrático (RMSE), determinados pelas seguintes Equações:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i - \hat{Y}_i|}{Y_i} \quad (12)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_{\text{exp } i} - Y_{\text{predi}})^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

onde: Y_i = valor observado; $\hat{Y}_i$ = valor estimado; n = número de dados observados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS

A avaliação granulométrica analisou a distribuição de tamanho de partículas das cinco diferentes amostras (lotes) das farinhas de mandioca do grupo seca. Os resultados são apresentados na Figura 7, na forma do percentual retido do produto em cada peneira. O gráfico expressa a percentagem retida (%) em função do diâmetro médio (mm), que é a média aritmética entre a abertura de duas peneiras consecutivas. Adicionalmente os dados experimentais foram incluídos no ANEXO 1.

De acordo com a Instrução Normativa nº 52/2011, a farinha de mandioca do grupo seca pode ser classificada em fina (quando 100% do produto passar através de peneira com abertura de malha 2 mm e ficar retida em até 10%, inclusive, na peneira com abertura de malha 1 mm); grossa (quando o produto fica retido em mais de 10% na peneira com abertura de malha 2 mm) ou média (quando a farinha de mandioca não se enquadrar em nenhuma das classes anteriores). Com base nesta classificação, a análise granulométrica revelou que, com exceção da amostra 5, as quatro outras amostras da farinha de mandioca analisadas foram classificadas como grossa. A amostra 5, por sua vez, foi classificada como média.

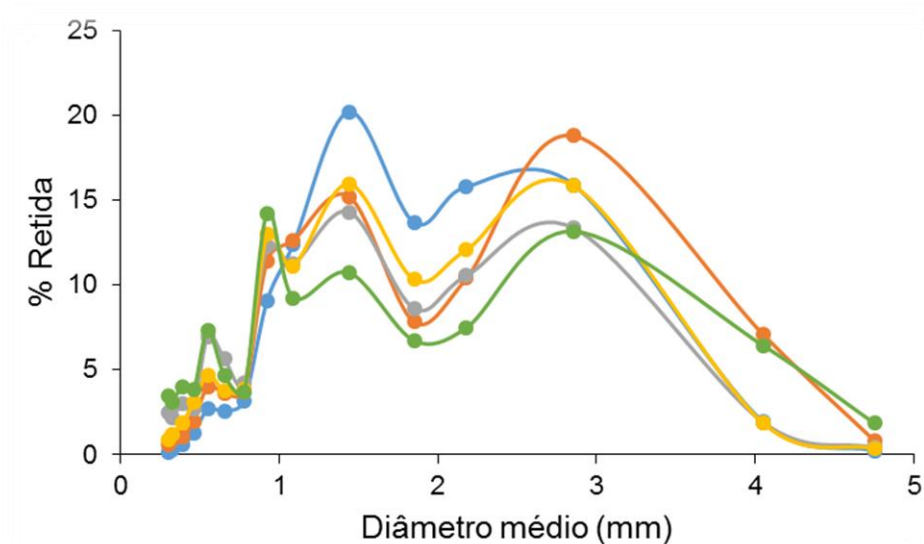


Figura 7. Distribuição granulométrica das cinco amostras de farinha de mandioca do grupo seca. (●) Amostra 1; (●) Amostra 2; (●) Amostra 3; (●) Amostra 4; (●) Amostra 5.

Na Figura 7, as distribuições granulométricas para as diferentes amostras da farinha deixam evidente o comportamento granulométrico similar das mesmas, para as quais foram observados os mesmos picos e declives. De maneira geral, foram observadas quatro

predominâncias de tamanhos de partículas (quatro picos) nas cinco amostras. A partir deste ponto foram definidas então as três faixas de tamanho de partículas utilizadas no estudo, sendo: fração grossa – passante na peneira nº 6 e retida na peneira nº 8 (diâmetro médio = 2,86 mm); fração média – passante na peneira nº 9 e retida na peneira nº 10 (diâmetro médio = 1,85 mm) e fração fina – passante na peneira nº 20 e retida na peneira nº 24 (diâmetro médio = 0,78 mm). Como todas as amostras de farinha apresentaram o mesmo comportamento granulométrico, optou-se por utilizar a amostra 3 nas demais etapas da pesquisa, por ter sido a farinha que apresentou as maiores quantidades do produto, nas três diferentes frações estabelecidas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES

As propriedades físico-químicas das diferentes frações da farinha de mandioca do grupo seca são apresentadas na Tabela 3. A umidade de todas as frações da farinha (8,00 – 8,55 g/100 g) atendeu a legislação brasileira vigente, que estabelece valor máximo de 13 g/100 g de umidade para farinhas (BRASIL, 2011). Valores aproximados de umidade (9,17 g/100 g) foram reportados por Chisté et al. (2015). Por sua vez, Chisté e Cohen (2006) observaram valores inferiores de umidade (5,48 a 7,59 g/100 g), ao caracterizarem dez amostras de farinha seca fina. A variação na umidade de diferentes amostras de farinha de mandioca pode ser atribuída as etapas e condições de processamento do produto, como: tempo de torração, temperatura do forno e eficiência do processo de prensagem (CHISTÉ; COHEN, 2011).

Tabela 3. Caracterização físico-química das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.

Parâmetro	Fração/Propriedade*		
	Grossa	Média	Fina
Umidade (g/100 g)	8,55 ^a ± 0,04	8,30 ^b ± 0,03	8,00 ^c ± 0,04
Cinzas (g/100 g)	0,77 ^a ± 0,06	0,74 ^a ± 0,02	0,72 ^a ± 0,03
Lipídeos (g/100 g)	0,52 ^a ± 0,04	0,45 ^a ± 0,04	0,23 ^b ± 0,02
Proteínas (N x 5,75) (g/100 g)	1,06 ^a ± 0,04	0,92 ^{ab} ± 0,05	0,85 ^b ± 0,05
Amido total (g/100 g)	75,47 ^a ± 1,28	76,67 ^a ± 0,63	75,37 ^a ± 0,62
Açúcares totais (g/100 g)	2,13 ^a ± 0,01	2,01 ^a ± 0,07	1,82 ^b ± 0,02
Açúcares redutores (g/100 g)	0,79 ^a ± 0,01	0,78 ^a ± 0,01	0,77 ^a ± 0,01
Acidez (mEq NaOH/100 g)	6,36 ^a ± 0,2	6,23 ^a ± 0,23	5,90 ^a ± 0,12
pH	4,36 ^a ± 0,02	4,38 ^a ± 0,02	4,43 ^a ± 0,01
a_w a 25°C	0,49 ^a ± < 0,01	0,50 ^b ± < 0,01	0,51 ^c ± < 0,01

*Médias de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey a 5% de significância).

Para o teor de cinzas não foi observada diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) entre as frações. Teores aproximados de cinzas para o produto foram reportados por Chisté e Cohen (2006) (0,54 – 0,90 g/100 g) e Chisté et al. (2015) (0,83 g/100 g). Considerando apenas a matéria seca, o maior teor de cinzas observado para as frações da farinha foi de 0,84 g/100 g b.s., o que assegura que todas as frações atenderam as exigências da legislação brasileira para este constituinte ($<1,4$ g/100 g b.s.). De acordo com Cagnon, Cereda e Pantarotto (2002), a diferença no teor de resíduo mineral fixo (cinzas) da farinha pode ser atribuída a cultivar da mandioca, bem como às características do solo e de cultivo.

A Instrução Normativa nº 52/2011 (BRASIL, 2011) não apresenta referências para os teores de proteínas, lipídeos, açúcares totais, açúcares redutores, pH e a_w da farinha de mandioca do grupo seca. Porém, estes constituintes foram quantificados para servir de informação complementar para o estudo, uma vez que o comportamento higroscópico de um alimento pode depender da composição do mesmo. A composição das três frações da farinha está de acordo com os valores observados por Chisté e Cohen (2007), para lipídios (0,73 – 1,00 g/100 g) e proteínas (1,07 – 1,22 g/100 g) e por Dias e Leonel (2006), para açúcares totais (0,26 – 3,35 g/100 g).

Os teores de amido encontrados nas três frações da farinha estudadas foram estatisticamente iguais ($p > 0,05$), e o amido destacou-se como o constituinte majoritário de todas as frações (75,84 g/100 g, em média). Se expresso em base seca, este valor corresponde a mais de 80 g/100 g, indicando que as três frações da farinha atenderam ao limite estabelecido pela legislação brasileira para amido em farinha de mandioca (>80 g/100 g b.s.) (BRASIL, 2011). Outros autores encontraram composição em amido da mesma ordem de grandeza para farinha de mandioca do grupo seca: 75,23 g/100 g (CHISTÉ; COHEN, 2007) e 76,57 g/100 g (CHISTÉ et al., 2015).

Não foi também observada variação significativa ($p > 0,05$) entre a acidez das diferentes frações da farinha, e o valor médio de 6,23 mEq de NaOH/100 g observado classifica a farinha de mandioca do grupo seca como de alta acidez ($>3,0$ mEq de NaOH/100 g) (BRASIL, 2011). A acidez da farinha utilizada apresentou-se dentro da faixa observada por Chisté e Cohen (2006) (4,11 – 7,10 mEq de NaOH/100 g) e por Dias e Leonel (2006) (2,08 – 7,40 mEq NaOH/100 g), para a farinha de mandioca do mesmo grupo.

O pH da farinha utilizada foi inferior a 4,5 e, assim como para a acidez, não foi observada diferença estatística significativa ($p > 0,05$) entre as frações, para esse parâmetro. Os valores de pH observados apresentaram-se dentro da faixa reportada por Dias e Leonel (2006) (4,24 – 6,10). Por sua vez, embora a a_w das frações da farinha tenha variado de 0,49 a 0,51, os

valores apresentaram-se dentro de uma faixa de a_w que assegura a estabilidade microbiológica dos produtos ($a_w < 0,6$) (SCOTT, 1957).

5.3 AVALIAÇÃO HIGROSCÓPICA DAS FRAÇÕES DA FARINHA

5.3.1 Isotermas de sorção de umidade

Os dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C são apresentados na Tabela 4, 5 e 6.

Tabela 4. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C.

Fração grossa				Fração média				Fração fina			
Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m
0,07	3,15	0,95	35,89	0,13	5,49	0,90	26,22	0,10	4,65	0,93	32,29
0,11	3,37	0,88	24,12	0,20	6,09	0,86	21,37	0,16	5,02	0,90	27,22
0,15	3,86	0,86	22,74	0,25	6,53	0,80	19,24	0,19	5,59	0,89	24,53
0,21	4,53	0,82	19,13	0,29	6,93	0,73	17,51	0,24	5,82	0,86	22,20
0,27	5,06	0,78	17,00	0,34	7,30	0,68	16,62	0,30	6,69	0,83	20,79
0,35	5,81	0,72	15,65	0,39	7,86	0,63	15,67	0,35	7,44	0,80	19,73
0,41	7,19	0,66	14,88	0,41	7,94	0,59	15,02	0,41	8,02	0,74	17,99
0,46	7,86	0,60	13,82	0,45	8,27	0,56	14,20	0,46	8,60	0,70	16,83
0,52	8,36	0,54	12,74	0,52	8,76	0,53	13,84	0,51	9,26	0,66	16,26
0,59	9,27	0,49	12,04	0,58	9,41	0,47	12,33	0,57	9,53	0,62	15,65
0,66	10,25	0,45	11,14	0,64	10,39	0,41	11,19	0,62	10,26	0,59	14,67
0,71	11,36	0,39	10,21	0,71	11,68	0,36	10,37	0,65	10,52	0,54	13,80
0,76	13,11	0,33	9,57	0,74	13,95	0,28	9,28	0,71	12,17	0,50	13,09
0,80	15,02	0,25	8,17	0,80	16,93	0,24	8,73	0,75	14,62	0,45	12,11
0,83	17,95	0,19	7,31	0,86	20,86	0,19	7,85	0,79	16,78	0,39	11,38
0,87	21,24	0,12	5,85	0,88	23,18	0,15	7,09	0,86	20,49	0,34	10,48
0,91	28,62	0,04	2,45	0,90	26,22	0,12	5,96	0,90	25,63	0,30	9,28
0,95	35,89					0,07	3,55	0,93	32,29	0,25	8,79
										0,20	7,77
										0,16	7,17
										0,07	4,43

a_w – atividade de água; m – umidade (g H₂O/100 g b.s.). Os valores são médias de duas determinações (erros relativos inferiores a 5%).

Tabela 5. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 35°C.

Fração grossa				Fração média				Fração fina			
Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m
0,08	3,00	0,93	31,02	0,06	1,98	0,95	36,30	0,07	2,86	0,95	35,44
0,10	3,26	0,89	24,87	0,11	2,85	0,94	33,10	0,13	3,57	0,94	32,09
0,14	3,65	0,86	21,32	0,15	3,50	0,92	29,56	0,16	4,12	0,92	28,57
0,17	4,07	0,85	19,59	0,18	3,87	0,90	25,31	0,21	4,85	0,89	25,54
0,21	4,48	0,80	17,94	0,23	4,61	0,86	21,28	0,29	6,10	0,88	23,56
0,23	4,81	0,74	16,00	0,29	5,27	0,83	19,19	0,34	6,70	0,86	21,44
0,29	5,45	0,69	14,96	0,37	6,22	0,77	17,06	0,38	7,28	0,81	18,55
0,33	6,11	0,65	14,40	0,41	6,90	0,73	16,06	0,45	7,88	0,78	17,49
0,37	6,40	0,62	13,89	0,46	7,63	0,69	15,34	0,50	8,59	0,75	16,49
0,41	7,05	0,57	13,14	0,51	8,40	0,63	14,12	0,58	9,03	0,70	15,65
0,45	7,71	0,54	12,37	0,54	9,18	0,58	13,26	0,64	10,00	0,65	14,85
0,53	8,49	0,50	11,98	0,60	10,11	0,56	12,83	0,68	11,37	0,59	13,81
0,59	9,35	0,46	11,24	0,65	10,87	0,51	12,16	0,74	13,26	0,54	13,00
0,64	9,90	0,42	10,65	0,69	11,92	0,48	11,63	0,78	15,33	0,51	12,44
0,69	11,08	0,37	9,89	0,74	13,01	0,41	10,59	0,83	17,92	0,48	11,90
0,72	12,12	0,34	9,66	0,81	16,73	0,37	9,94	0,87	22,18	0,44	11,45
0,76	13,39	0,30	8,79	0,85	19,28	0,32	9,17	0,90	26,98	0,40	10,82
0,78	14,25	0,25	7,95	0,87	21,92	0,26	8,14	0,95	35,44	0,37	10,21
0,81	16,14	0,21	7,29	0,91	27,50	0,20	7,05			0,34	9,50
0,85	20,06	0,17	6,52	0,95	36,30	0,14	5,34			0,30	8,80
0,88	22,75	0,13	5,59			0,07	4,04			0,25	8,06
0,90	26,09	0,09	4,15							0,19	7,08
0,93	31,02									0,16	6,46
										0,10	5,31
										0,06	2,97

a_w – atividade de água; m – umidade (g H₂O/100 g b.s.). Os valores são médias de duas determinações (erros relativos inferiores a 5%).

Tabela 6. Dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 45°C.

Fração grossa				Fração média				Fração fina			
Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m	a_w	m
0,09	2,75	0,95	34,95	0,11	3,76	0,93	30,38	0,05	1,39	0,93	31,05
0,15	3,22	0,94	31,59	0,14	4,03	0,92	28,30	0,09	1,93	0,92	28,28
0,21	3,78	0,92	28,43	0,19	4,35	0,91	26,19	0,14	2,72	0,90	24,54
0,24	4,24	0,90	23,54	0,23	4,76	0,90	24,92	0,20	3,79	0,87	20,96
0,29	5,10	0,87	20,09	0,29	5,34	0,87	21,95	0,23	4,18	0,84	18,48
0,34	5,92	0,83	16,80	0,35	5,94	0,85	19,67	0,27	4,94	0,81	17,17
0,38	6,77	0,79	15,35	0,41	7,03	0,82	17,47	0,32	5,76	0,77	15,72
0,43	7,22	0,74	14,19	0,47	7,65	0,76	15,79	0,35	6,51	0,71	14,12
0,46	7,73	0,71	13,44	0,53	8,71	0,72	14,33	0,42	7,08	0,63	13,26
0,52	8,36	0,66	12,60	0,58	9,24	0,68	13,72	0,48	8,06	0,57	11,95
0,56	8,75	0,63	12,12	0,63	9,93	0,61	12,63	0,52	8,69	0,52	11,20
0,61	9,20	0,59	11,57	0,69	11,29	0,56	11,85	0,58	9,31	0,47	10,26
0,64	9,52	0,53	10,74	0,73	12,33	0,52	11,28	0,62	9,93	0,41	9,49
0,68	10,33	0,48	9,96	0,77	14,22	0,47	10,43	0,66	10,69	0,36	8,47
0,72	11,46	0,43	9,24	0,81	16,21	0,44	10,15	0,70	11,73	0,30	7,84
0,76	13,16	0,41	9,00	0,83	17,84	0,40	9,39	0,73	13,14	0,26	7,07
0,81	15,60	0,37	8,44	0,85	19,58	0,36	8,90	0,78	14,81	0,19	6,51
0,85	18,54	0,31	7,51	0,90	24,76	0,31	8,16	0,83	18,15	0,14	5,58
0,88	22,49	0,24	6,63	0,93	30,38	0,28	7,69	0,87	21,71	0,10	5,01
0,89	23,71	0,20	5,79			0,23	6,99	0,89	24,29	0,06	2,99
0,93	30,48	0,15	4,97			0,20	6,63	0,93	31,05		
0,95	34,95	0,11	3,18			0,15	5,50				
						0,11	3,85				

a_w – atividade de água; m – umidade (g H₂O/100 g b.s.). Os valores são médias de duas determinações (erros relativos inferiores a 5%).

De acordo com o critério quantitativo proposto por Blahovec e Yanniotis (2009), para a classificação de isotermas de sorção de umidade de alimentos, as isotermas de adsorção e dessorção de todas as frações da farinha, para todas as temperaturas estudadas, apresentaram comportamento sigmoide, do tipo II. Os produtos ricos em proteína e/ou amido, como a farinha estudada (> 75 g/100 g de amido), apresentam este tipo de comportamento. A adsorção de umidade pelo amido é atribuída, principalmente, às ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxila da amilose e da amilopectina, particularmente nas regiões amorfas

e na superfície dos cristais. Em um primeiro momento, as regiões cristalinas do amido resistem à penetração da água, porém as moléculas de água afetam a estrutura do amido e agem como plastificante das regiões amorfas. Em baixos níveis de a_w , o efeito plastificante é reduzido e a mobilidade das regiões amorfa é restrita. No entanto, com o aumento da a_w , ocorre o inchamento dos grânulos de amido pela adsorção de água e o grau de cristalinidade diminui. Como consequência há o aumento contínuo da disponibilidade de grupos polares do amido, o que aumenta a afinidade pelas moléculas de água (URQUHART, 1959; AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004).

Isotermas de sorção de umidade do tipo II foram observadas por Santos, Figueirêdo e Queiroz (2004), para farinhas de mandioca temperadas, nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C; por Chisté et al. (2012), para farinha de tapioca a 25°C; e por Chisté et al. (2015), para as farinhas de mandioca do grupo seca e do grupo d'água, a 25°C.

Nas Figuras 8 a 10, as isotermas de adsorção e dessorção de umidade são apresentadas em conjunto, para as três frações da farinha estudadas, evidenciando o efeito de histerese. De acordo com Caurie (2007), o efeito de histerese é um bom indicativo da qualidade de alimentos, pois, quanto menor é o efeito de histerese maior é a estabilidade do produto. Para todas as frações da farinha, a histerese se estendeu desde uma a_w de 0,9 até uma a_w de 0,1, e o comportamento da histerese foi o mesmo para as diferentes frações, para um mesmo nível de temperatura; não sendo evidenciado amplitudes diferentes. Assim, as histereses indicam que independente da granulometria, a farinha de mandioca do grupo seca apresentará a mesma estabilidade para o mesmo nível de temperatura. No entanto, observou-se que para uma mesma fração houve decréscimo do efeito da histerese com o aumento da temperatura, o que indica que a maior estabilidade para cada fração ocorrerá na maior temperatura estudada.

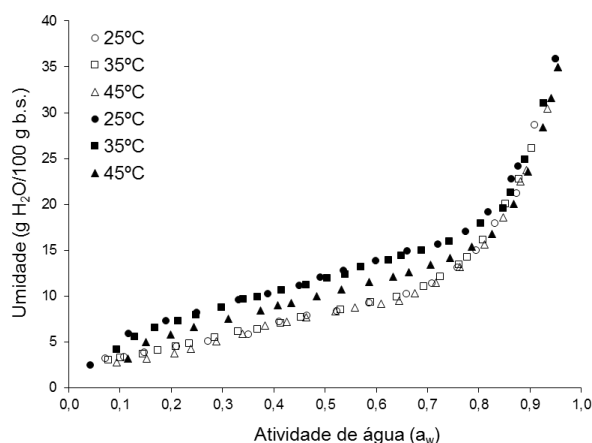


Figura 8. Isoterma de sorção de umidade para a fração grossa da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).

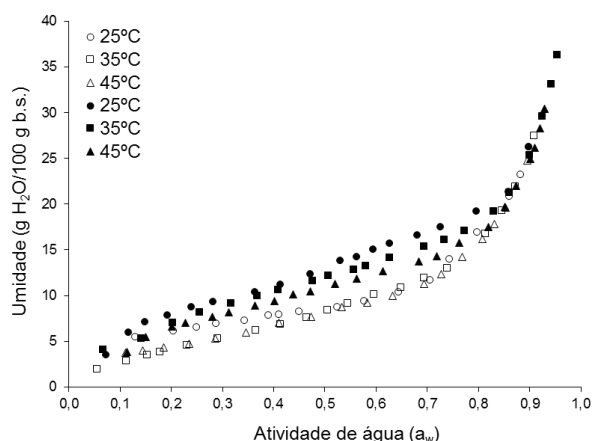


Figura 9. Isoterma de sorção de umidade para a fração média da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).

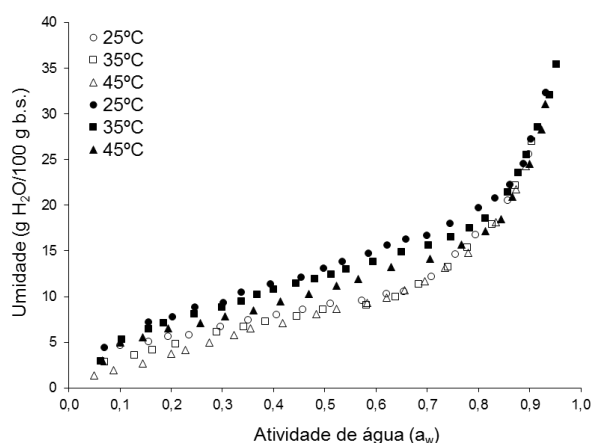


Figura 10. Isoterma de sorção de umidade para a fração fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: 25°C (○), 35°C (□), 45°C (Δ); Dessorção: 25°C (●), 35°C (■), 45°C (▲).

Os valores de umidade da monocamada (m_o) para os processos de adsorção e dessorção a 25°C, 35°C e 45°C, para as diferentes frações da farinha estudada são apresentados na Tabela 7. De maneira geral, o valor de m_o aumentou com a diminuição da granulometria da farinha, para ambos os processos de sorção. Para uma mesma fração, o valor de m_o mostrou também uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura. Os valores de m_o para o processo de adsorção indicam as condições de umidade nas quais as frações grossa, média e fina das farinhas, nas diferentes temperaturas estudadas estarão menos susceptíveis aos processos degradativos, em geral (maior estabilidade).

Tabela 7. Parâmetros do ajuste da Equação de BET linearizada aos dados de sorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.

Fração da farinha	Temperatura	Adsorção			Dessorção		
		m_0	C	R^2	m_0	C	R^2
Grossa	25°C	4,32	1,05	0,988	6,67	29,41	0,996
Média		4,87	1026	0,998	7,17	27,33	0,992
Fina		5,03	34,89	0,997	7,65	16,97	0,992
Grossa	35°C	4,51	1,07	0,996	7,02	1,07	0,998
Média		4,59	1,10	0,997	7,00	1,07	0,993
Fina		5,10	1,09	0,994	7,35	1,09	0,984
Grossa	45°C	4,88	1,15	0,967	5,72	1,06	0,997
Média		4,28	1,05	0,995	6,06	1,04	0,996
Fina		5,26	1,22	0,958	5,79	1,03	0,999

m_0 – umidade da monocamada (g H₂O/100 g b.s.); C – parâmetro de BET; R^2 – coeficientes de determinação.

Por sua vez, os valores de m_0 para o processo de dessorção das diferentes frações da farinha (grossa, média e fina), nas respectivas temperaturas, indicam que a secagem (torração) do produto até níveis de umidade inferiores a m_0 pode representar gastos desnecessários de energia; uma vez que abaixo de m_0 ocorre o aumento exponencial na quantidade de energia envolvida no processo de secagem (ROCKLAND, 1969). Outros autores encontraram valores de m_0 de 7,9 H₂O/100 g b.s., para as farinhas de mandioca do grupo d'água, de 9,0 g H₂O/100 g b.s., para a farinha de mandioca do grupo seca (CHISTÉ et al., 2015), e de 4,9 g H₂O/100 g b.s., para a farinha de tapioca (CHISTÉ et al., 2012), todos a uma temperatura de 25°C.

5.3.2 Efeito da granulometria no comportamento higroscópico

Os dados de sorção são apresentados graficamente na forma de isotermas de adsorção e dessorção de umidade. A sobreposição dos gráficos de sorção das frações grossa, média e fina para cada temperatura são apresentadas na Figura 11, para a adsorção, e na Figura 12, para a dessorção. As isotermas indicam uma sutil tendência no aumento da higroscopicidade do produto com a diminuição do tamanho das partículas, tanto para a adsorção (Figura 11) quanto para a dessorção (Figura 12). Este comportamento pode ser justificado pelo aumento da área superficial do produto, porém as variações observadas entre as higroscopicidades das frações foram pouco representativas. A variação máxima de umidade observada entre duas isotermas (fração grossa à fina), para um mesmo nível de a_w , foi inferior a 1 g H₂O/100 g b.s. a 25°C, 35°C e 45°C, para a adsorção, e a 2 g H₂O/100 g b.s. a 25°C e 1 g H₂O/100 g b.s. a 35°C e 45°C para a dessorção, em toda a faixa de a_w estudada.

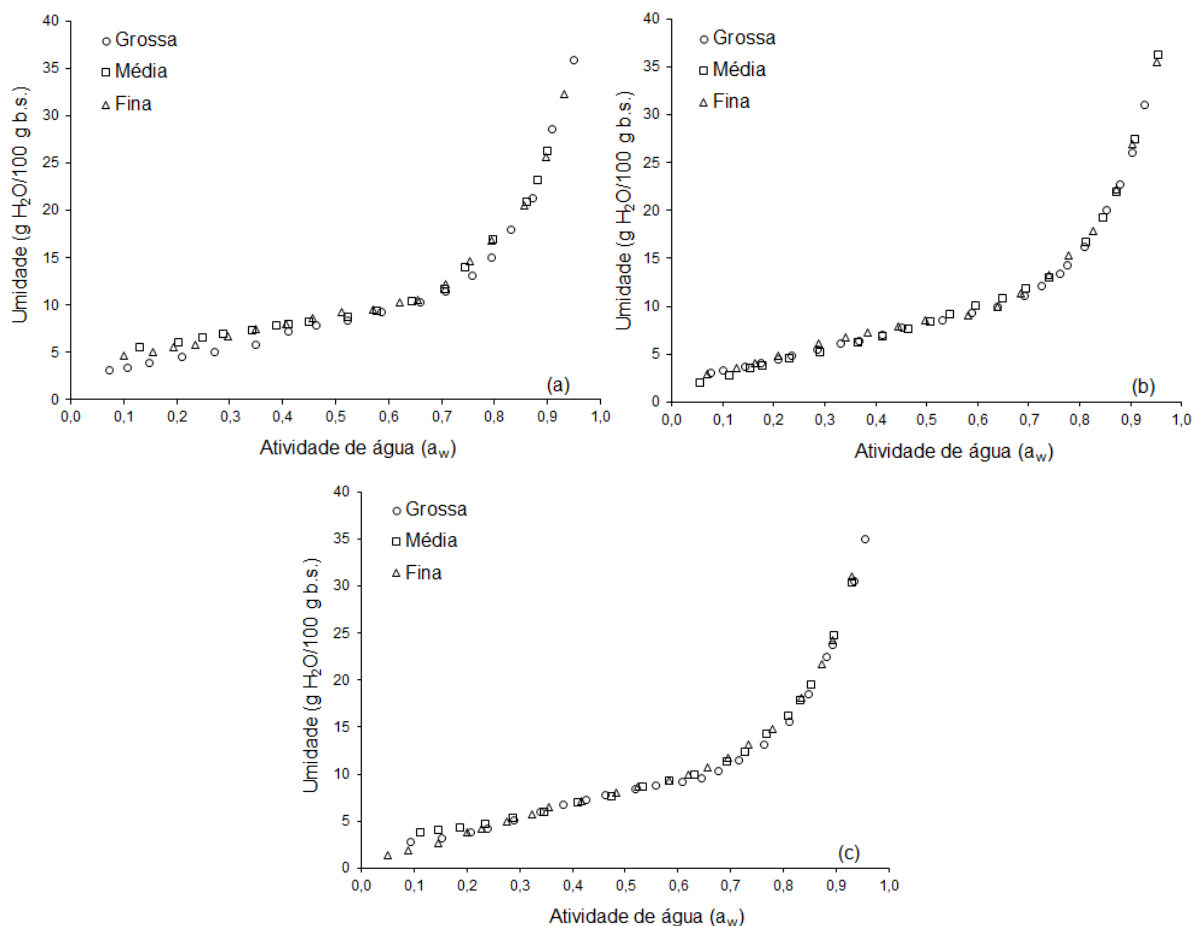


Figura 11. Isotermas de adsorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C.

As isotermas de adsorção (Figura 11) evidenciam que para as três frações da farinha, nas três temperaturas, quando os produtos atingem um valor de $a_w = 0,7$ (UR = 70%), o comportamento das isotermas, que até este ponto é praticamente linear, com uma pequena declividade, passa a ser exponencial. Este comportamento indica que, independente da granulometria, a farinha de mandioca do grupo seca expirará maiores cuidados quando manipulada ou armazenada em ambientes com UR > 70%, pois nestas condições o produto estará mais susceptível à umidificação.

Uma outra informação importante que pode ser extraída das isotermas de adsorção é o valor de umidade na qual o produto apresentará estabilidade microbiológica ($a_w < 0,6$) (SALWIN, 1963; SCOTT, 1957). O fato da granulometria da farinha não ter provocado mudança apreciável na higroscopicidade do produto, permite afirmar que a farinha de mandioca do grupo seca será estável microbiologicamente quando apresentar umidade inferior a 10 g H₂O/100 g b.s., quando armazenada em temperaturas entre 25°C e 45°C. Estes valores correspondem a uma umidade do produto inferior a 9 g H₂O/100 g.

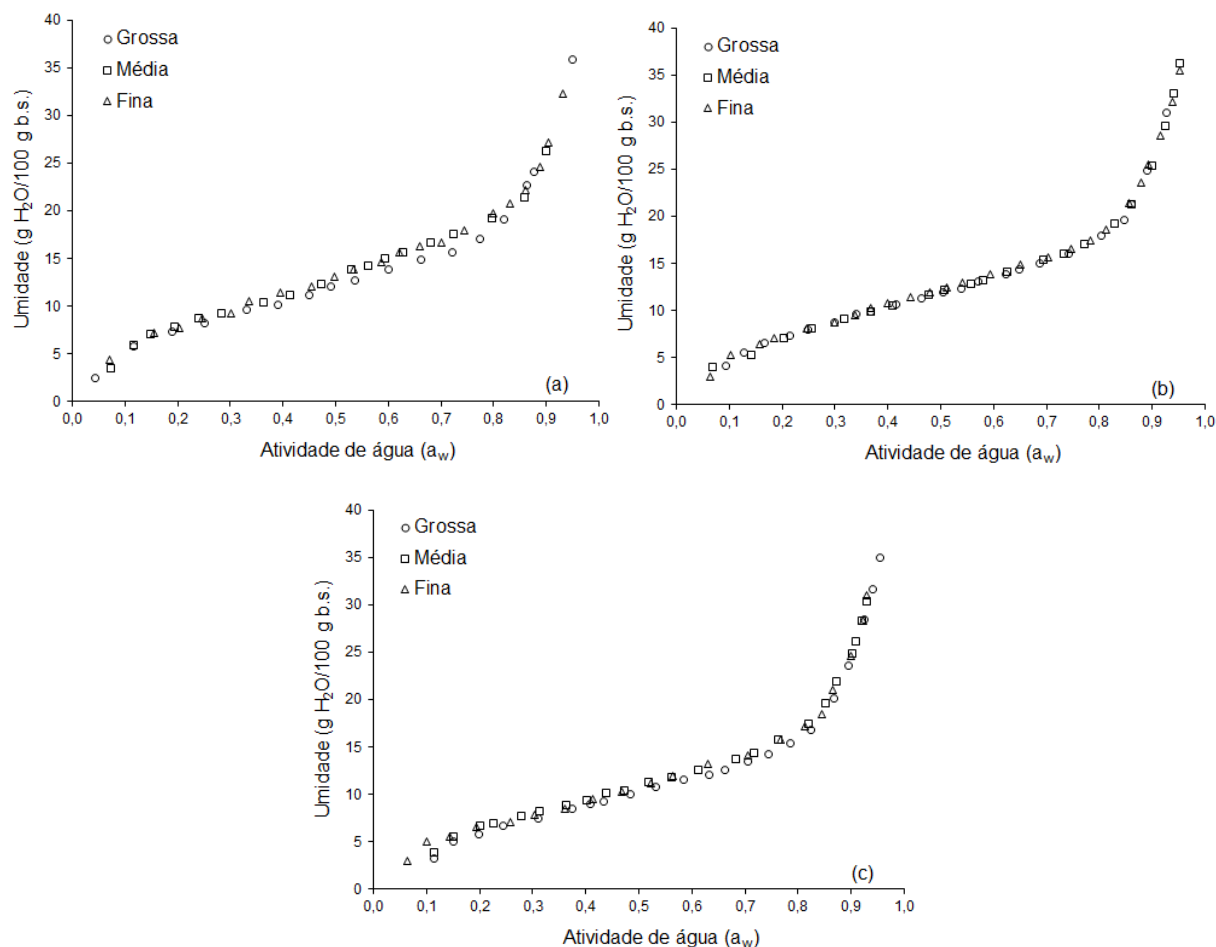


Figura 12. Isotermas de dessorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C.

5.3.3 Efeito da temperatura no comportamento higroscópico

Nas Figuras 13 e 14 são apresentadas, respectivamente, as isotermas de adsorção e dessorção de umidade da farinha estudada, obtidas nas diferentes temperaturas. De maneira geral, pode ser observada uma tendência de diminuição na higroscopicidade do produto, com o aumento da temperatura, para os dois processos de sorção. Este comportamento é esperado quando alimentos são expostos à mudança de temperatura durante o armazenamento e estocagem (GOULA et al., 2008). Isto se deve ao fato da temperatura apresentar um efeito significativo sobre a umidade de equilíbrio do produto, pois afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e as fases adsorvidas (PURI; KHAMRUI, 2016).

Segundo Palipane e Driscoll (1992), com o aumento da temperatura, as moléculas de água são ativadas devido a um aumento no nível energético, o que as tornam menos estáveis e faz com que as ligações entre sítios ativos do alimento e a água se rompam. Porém as variações

observadas entre as higroscopicidades das diferentes frações da farinha, na faixa de temperatura estudada, foram pouco representativas (Figuras 13 e 14).

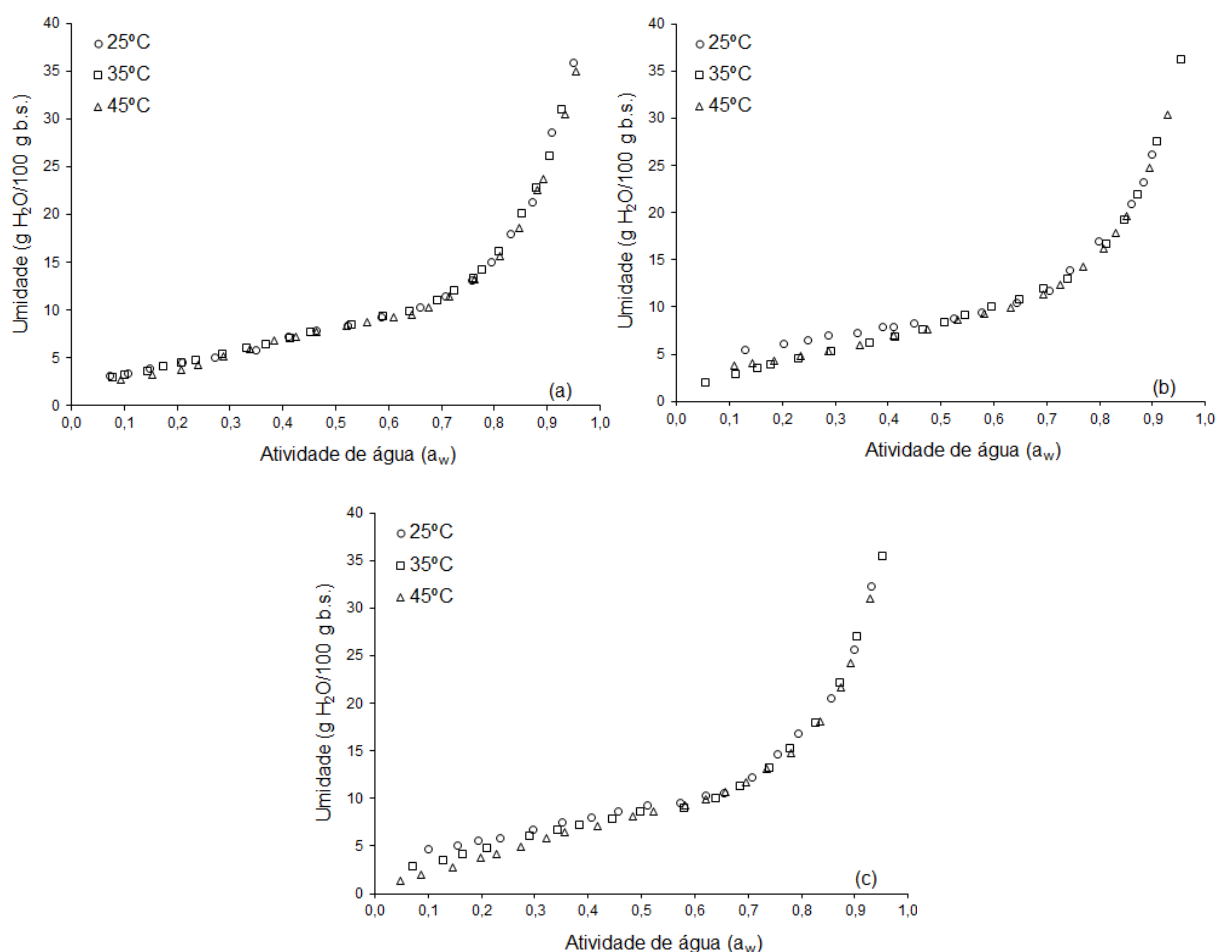


Figura 13. Isotermas de adsorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.

A variação máxima de umidade observada entre duas isotermas de uma fração, para um mesmo nível de a_w , foi inferior a 1 g H₂O/100 g b.s., para a adsorção na fração grossa e fina e inferior a 2 g H₂O/100 g b.s. para a fração média. Para o processo de dessorção, a variação foi inferior 3 g H₂O/100 g b.s., em todas as frações, para toda a faixa de a_w estudada. Desta forma, para o processo dessorção foi mais notório o decréscimo da umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura.

A legislação brasileira (BRASIL, 2011) estabelece para farinhas de mandioca um limite máximo de umidade de 13 g/100 g do produto, que corresponde a 15 g/100 g b.s. Como base nesta umidade e nas isotermas de adsorção de umidade (Figuras 11 e 13) é possível afirmar, para propósitos práticos, que a farinha de mandioca do grupo seca, independente da granulometria, pode ser armazenada em ambiente com umidade relativa (UR) de até 75% e

temperaturas entre 25°C e 45°C, sem a necessidade do uso de embalagem com proteção ao vapor de água. Porém, se armazenada em ambiente com UR > 75%, o que é muito comum na região Norte do Brasil, o produto necessita estar acondicionado em embalagem impermeável ao vapor de água, para que o limite de umidade não seja atingido. Adicionalmente, as isotermas de dessorção (Figuras 12 e 14) indicam que se produto ganhar umidade e atingir $a_w = 0,9$, a UR limite do ambiente para permitir que o produto atenda a umidade estabelecido pela legislação, sem a necessidade do uso de embalagem impermeável ao vapor de água, pode reduzir consideravelmente; sendo: UR = 60% a 25°C, UR = 65% a 35°C e UR = 70% a 45°C. Neste caso o limite de UR diminui com a temperatura, o que demanda um cuidado adicional.

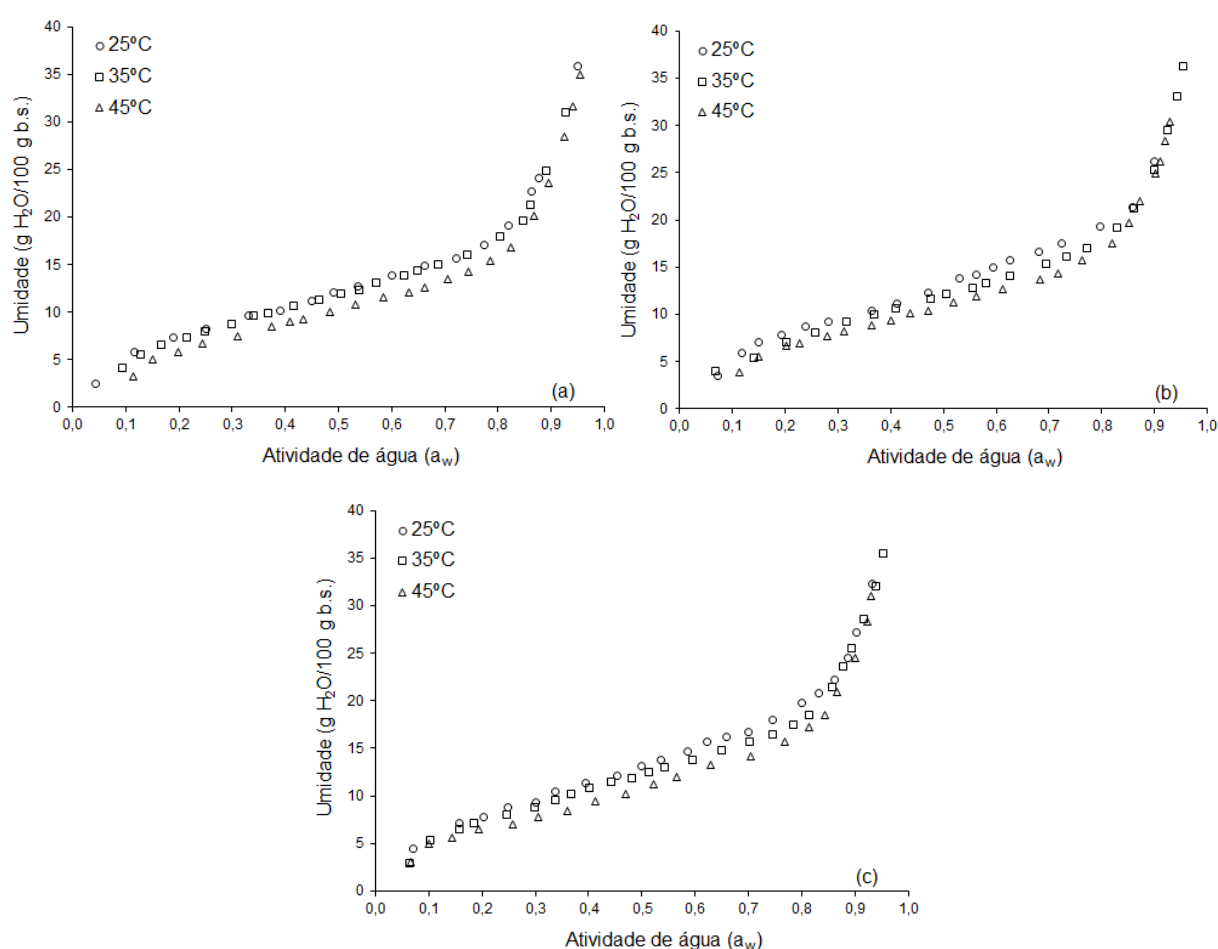


Figura 14. Isotermas de dessorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.

5.3.4 Predição das isotermas de sorção de umidade

Na Tabela 8 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), dos desvios médios relativos (P) e dos erros médios quadráticos (RMSE), bem como dos parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, a 25°C, 35°C e 45°C.

Tabela 8. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de sorção de umidade da fração grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C.

Fração	Isoterma	Modelo	Parâmetros da equação	R ²	P (%)	RMSE
Grossa	Adsorção	GAB	a = 4,11; b = 9249,23; c = 0,93	0,993	5,59	0,59
		Halsey	a = 4,21; b = -4,4x10 ⁻³ ; c = 1,58	0,994	5,57	0,53
		Oswin	a = 12,78; b = -0,02; c = 1,91	0,989	8,15	0,73
		Chung-Pfost	a = 0,15; b = 22,92; c = 883,56	0,918	18,95	1,95
		Henderson	a = 1x10 ⁻³ ; b = 1133,61; c = 1,09	0,951	19,15	1,50
	Dessorção	GAB	a = 5,98; b = 14348,65; c = 0,86	0,962	10,98	1,48
		Halsey	a = 8,49; b = -0,01; c = 2,17	0,984	9,42	0,96
		Oswin	a = 28,88; b = -0,06; c = 2,58	0,986	6,91	0,91
		Chung-Pfost	a = 0,14; b = -227,43; c = 290,75	0,949	10,23	1,72
		Henderson	a = 1x10 ⁻³ ; b = -149,56; c = 1,44	0,941	12,73	1,84
Média	Adsorção	GAB	a = 4,48; b = 9643,55; c = 0,91	0,988	7,84	0,66
		Halsey	a = 4,47; b = -4,4x10 ⁻³ ; c = 1,64	0,991	7,30	0,56
		Oswin	a = 15,43; b = -0,02; c = 2,03	0,985	6,51	0,74
		Chung-Pfost	a = 0,15; b = -138,33; c = 500,66	0,932	15,40	1,58
		Henderson	a = 1,6x10 ⁻⁴ ; b = -7,43; c = 1,23	0,949	14,00	1,36
	Dessorção	GAB	a = 6,63; b = 11047,01; c = 0,83	0,964	9,06	1,43
		Halsey	a = 8,87; b = -0,01; c = 2,24	0,984	8,24	0,95
		Oswin	a = 30,68; b = -0,06; c = 2,70	0,988	5,25	0,82
		Chung-Pfost	a = 0,14; b = -225,65; c = 320,93	0,963	7,65	1,44
		Henderson	a = 1x10 ⁻³ ; b = -167,32; c = 1,54	0,953	10,23	1,63
Fina	Adsorção	GAB	a = 4,61; b = 6808,26; c = 0,91	0,988	9,97	0,68
		Halsey	a = 4,48; b = -4,6x10 ⁻³ ; c = 1,63	0,990	10,73	0,63
		Oswin	a = 15,39; b = -0,02; c = 2,02	0,986	8,99	0,72
		Chung-Pfost	a = 0,15; b = -156,93; c = 451,73	0,934	16,00	1,58
		Henderson	a = 1,5x10 ⁻⁴ ; b = 15,51; c = 1,22	0,953	14,65	1,34
	Dessorção	GAB	a = 6,76; b = 10188,52; c = 0,83	0,965	9,50	1,45
		Halsey	a = 9,22; b = -0,01; c = 2,27	0,983	9,25	1,01
		Oswin	a = 31,43; b = -0,06; c = 2,74	0,988	5,47	0,84
		Chung-Pfost	a = 0,14; b = -228,61; c = 323,48	0,965	7,89	1,44
		Henderson	a = 1x10 ⁻³ ; b = -177,75; c = 1,58	0,956	10,10	1,62

R² – Coeficiente de determinação; P – Desvio médio relativo; RMSE - Erro médio quadrático.

Com base nos valores do coeficiente de determinação (R²), do desvio médio relativo (P) e do erro médio quadrático (RMSE), o modelo de Oswin foi o que melhor se ajustou, tanto aos dados de adsorção (R² > 0,985, P < 8,99% e RMSE < 0,74), quanto de dessorção (R² > 0,986,

$P < 6,91\%$ e $RMSE < 0,91$), para todas as frações da farinha e em todas as temperaturas estudadas. Para tal foi utilizado o critério estabelecido por Peng et al. (2007), segundo os quais valores de P inferiores a 10% são indicativos de bons ajustes, para propósitos práticos. As isotermas preditas pelo referido modelo, juntamente com os dados experimentais são apresentados nas Figuras 15 e 16, para os processos de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, a 25°C, 35°C e 45°C.

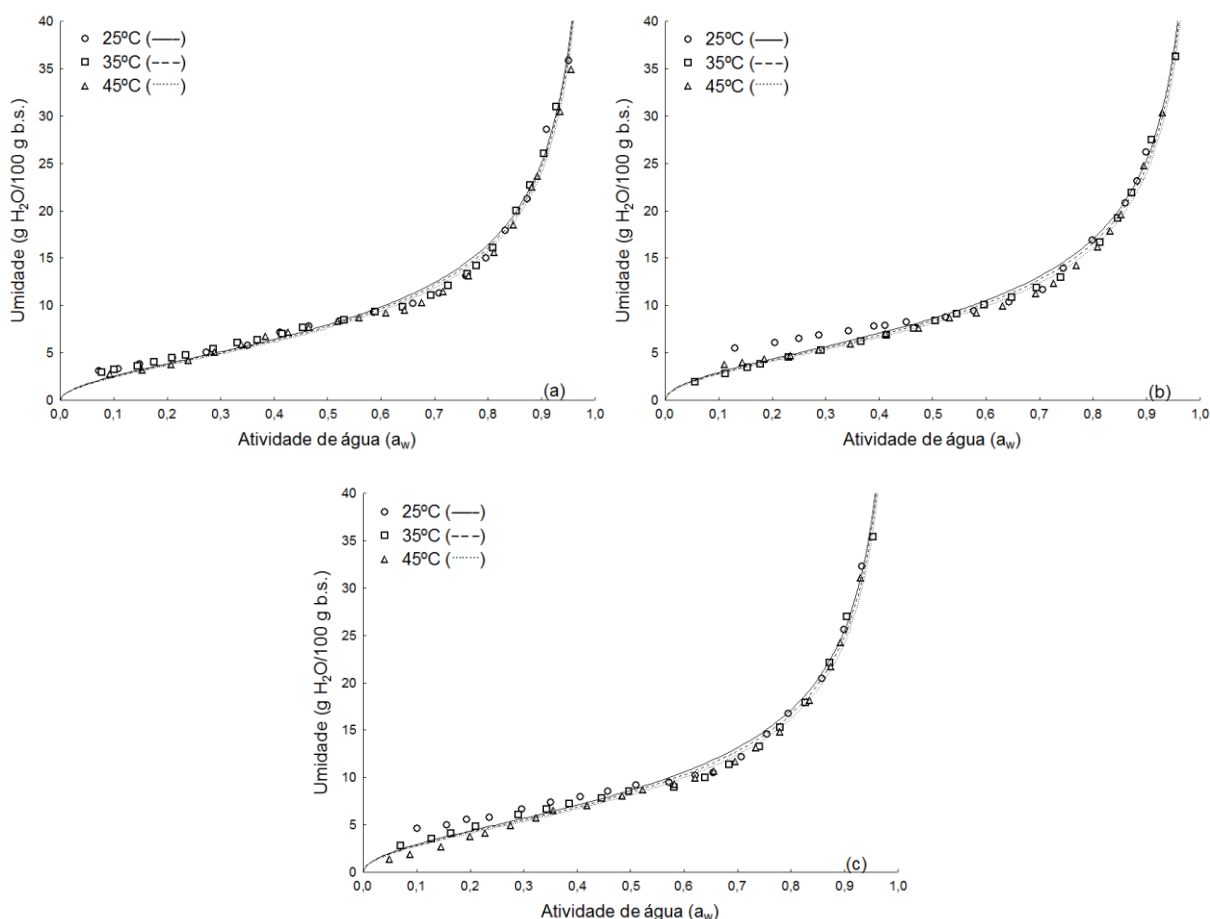


Figura 15. Isotermas de adsorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C, experimentais e preditas pelo modelo de Oswin modificado. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.

O modelo de Oswin modificado também se ajustou bem aos dados de sorção de umidade de biofilmes produzidos da mistura de amido, amilose e metil celulose, obtidos a 25°C, 35°C e 45°C (CHOWDHURY; DAS, 2012), bem como aos dados de adsorção e dessorção de umidade de sorgo, nas temperaturas de 15°C, 20°C, 30°C e 40°C (BONNER; KENNEY, 2013). Adicionalmente, Aguirre-Loredo, Rodriguez-Hernandez e Velasquez (2017) observaram que o modelo de Oswin modificado se ajustou bem aos dados de sorção de umidade de biofilmes de quitosana, nas temperaturas de 15°C, 20°C, 25°C e 30°C. De acordo com Chen (2002), o modelo

modificado de Oswin parece descrever melhor os dados de sorção de umidade para produtos que apresentam altos teores de proteína e amido.

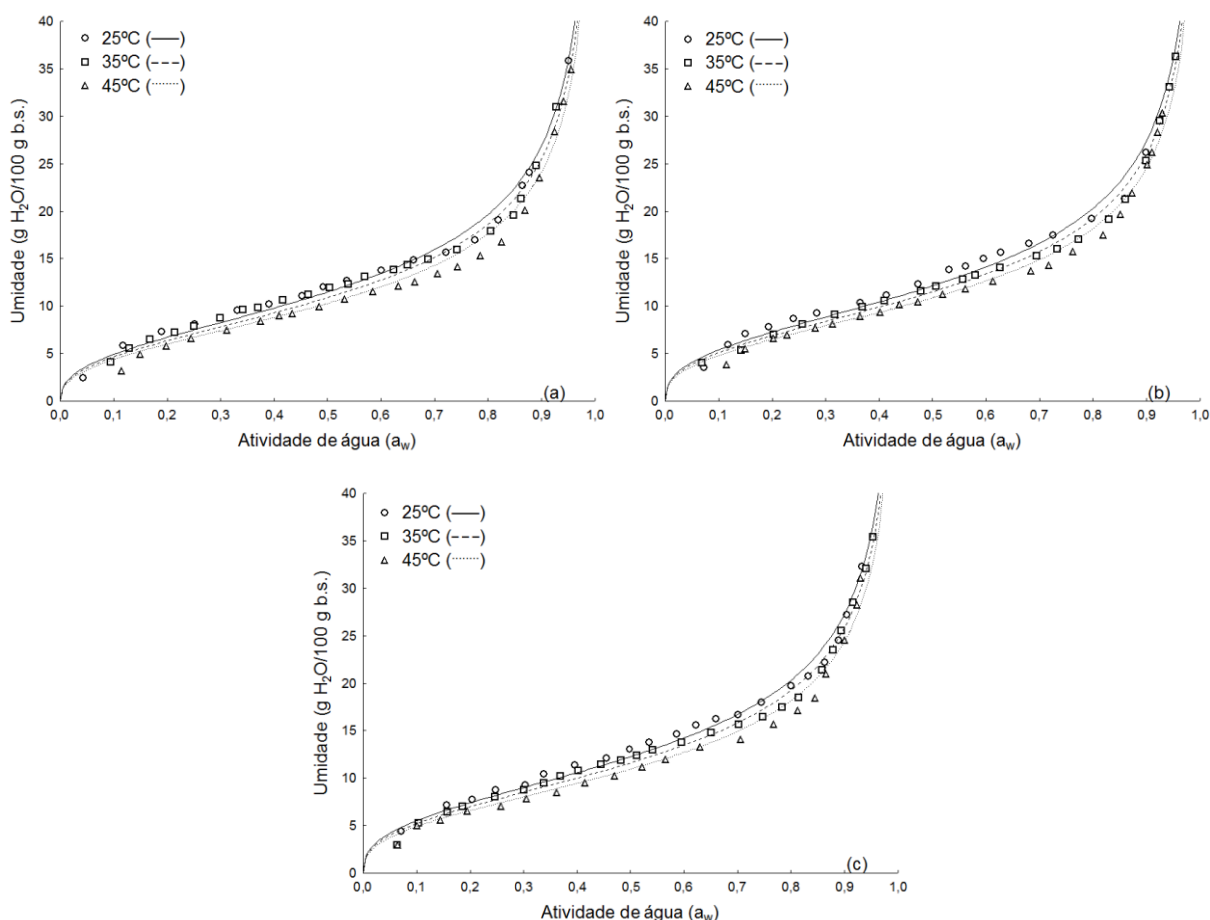


Figura 16. Isotermas de dessorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca a 25°C, 35°C e 45°C, experimentais e previstas pelo modelo de Oswin modificado. (a) Grossa, (b) Média, (c) Fina.

5.3.5 Cálculo do calor isostérico e da entropia diferencial de sorção

Na Tabela 9 são apresentados os valores do calor isostérico líquido de sorção (q_{st}), calor isostérico de sorção (Q_{st}) e entropia diferencial (ΔS), para os processos de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca; para a faixa de temperatura estudada. Para o cálculo destes parâmetros termodinâmicos foi utilizado o modelo de Oswin modificado, por ter apresentado os melhores ajustes aos dados de sorção.

Para uma melhor visualização, o comportamento do calor isostérico de sorção (Q_{st}), para as frações grossa, média e fina de farinha de mandioca seca, em função da umidade de equilíbrio, é apresentado graficamente na Figura 17. É possível observar que, para um mesmo nível de umidade, o valor do Q_{st} diminui com o aumento do tamanho de partícula da farinha,

sendo a variação mais representativa para o processo de dessorção e para menor nível de umidade.

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos calculados para os processos de adsorção e dessorção de umidade para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca.

Fração	m (g H ₂ O/100 g b.s.)	Adsorção			Dessorção		
		q _{st} (kJ/kg)	Q _{st} (kJ/kg)	ΔS (J/g.K)	q _{st} (kJ/kg)	Q _{st} (kJ/kg)	ΔS (J/g.K)
Grossa	5	121,68	2539,27	-161,54	533,70	2951,29	747,61
	10	66,58	2484,17	-7,02	335,70	2753,28	716,02
	15	38,66	2456,25	9,28	184,35	2601,93	430,49
	20	24,62	2442,21	9,37	104,48	2522,07	251,54
	25	16,90	2434,49	7,62	63,57	2481,16	155,07
	30	12,28	2429,87	6,00	41,35	2458,94	101,50
	35	9,31	2426,90	4,80	28,42	2446,01	70,01
Média	5	179,71	2597,30	-39,99	576,79	2994,38	789,26
	10	99,80	2517,39	79,29	378,34	2795,93	812,44
	15	56,94	2474,52	61,33	209,62	2627,21	496,20
	20	35,41	2453,00	42,12	117,43	2535,01	287,05
	25	23,77	2441,35	29,56	70,22	2487,81	174,01
	30	16,92	2434,51	21,57	44,89	2462,48	111,94
	35	12,61	2430,20	16,30	30,37	2447,95	75,97
Fina	5	176,72	2594,31	-50,84	605,00	3022,59	854,93
	10	98,57	2516,15	73,56	399,30	2816,89	872,25
	15	56,46	2474,04	58,46	220,20	2637,78	528,85
	20	35,22	2452,81	40,50	122,20	2539,79	302,76
	25	23,69	2441,28	28,59	72,39	2489,98	181,67
	30	16,90	2434,49	20,92	45,88	2463,47	115,87
	35	12,61	2430,20	15,84	30,80	2448,39	78,04

m – Umidade; q_{st} – Calor isostérico líquido de sorção; Q_{st} – Calor isostérico de sorção; ΔS – Entropia diferencial de sorção.

Tanto para a adsorção quanto para a dessorção foi observado um decréscimo no valor de Q_{st} com o aumento da umidade, sendo este um comportamento padrão. O decréscimo observado pode ser explicado pelo fato do processo de sorção ocorrer, inicialmente, nos sítios polares altamente ativos do produto, onde são originadas as maiores interações energéticas (região da monocamada). Só após estes sítios serem preenchidos é que iniciam as interações nos sítios com menores energias de ligação (JANJAI et al., 2007; BON; VÁQUIRO; MULET, 2012). A medida em que a umidade de equilíbrio aumenta, os sítios disponíveis diminuem e,

consequentemente, menores valores de Q_{st} são esperados, até que a energia envolvida no processo seja apenas o calor latente de vaporização da água.

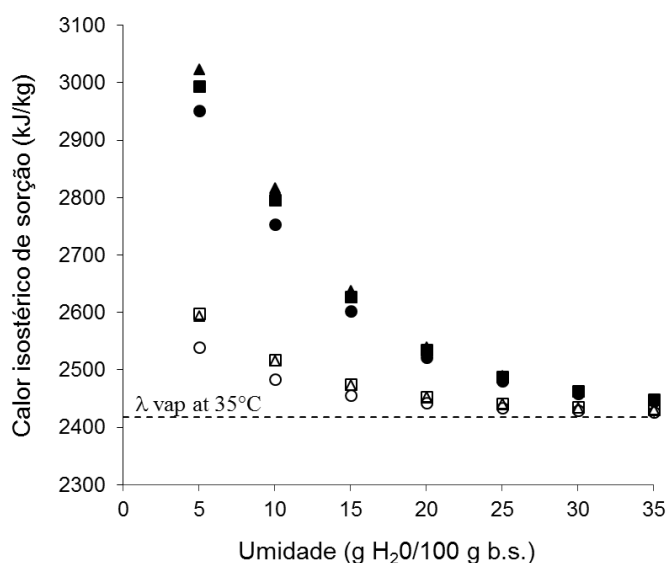


Figura 17. Calor isostérico de sorção para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: frações grossa (○), média (□) e fina (Δ); dessorção: frações grossa (●), média (■) e fina (▲).

Os maiores valores de Q_{st} observados para o processo de dessorção, em relação ao processo de adsorção, indicam que uma maior quantidade de energia é requerida para a eliminação da água da farinha (secagem), do que para a entrada da água no produto (adsorção). Comportamento semelhante foi observado por Wang e Brennan (1991) para batata, um produto também amiláceo. O conhecimento do calor isostérico de sorção, a uma umidade específica, é um indicativo do estado de sorção da água e fornece a medida da estabilidade física, química e microbiológica do material, sob condições de armazenamento (McMINN; MAGEE, 2003).

A Figura 18 é apresentado graficamente o comportamento da entropia diferencial de sorção (ΔS) para as frações grossa, média e fina de farinha de mandioca seca, em função da umidade de equilíbrio. Assim como o Q_{st} , os valores de ΔS decresceram com o aumento da umidade de equilíbrio, para todas as frações da farinha estudadas, tanto para a adsorção quanto para a dessorção. Comportamento semelhante foi observado por Koua et al. (2012) e por Ayala-Aponte (2016). Adicionalmente, foi observada uma diminuição nos valores de ΔS com o aumento da granulometria da farinha, para um mesmo nível de umidade. Este efeito foi também mais representativo para a dessorção e em menores níveis de umidade.

A entropia diferencial para o processo de sorção de umidade de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em determinado nível de energia. No

início do processo de sorção, sítios específicos do produto vão sendo ocupados pelas moléculas de água e são observados maiores valores de ΔS . Com o avanço do processo de sorção, as entropias associadas aos sítios que ainda estão livres tornam-se cada vez menores (McMINN; MAGEE 2003; McMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005). O decréscimo nos valores de ΔS , com o aumento da umidade do produto, ocorre, pois, à medida que os sítios começam a saturar há perda do movimento rotacional das moléculas de água (AVIARA et al., 2004). Segundo Eim et al. (2011), a entropia diferencial é a medida da mudança de desordem no sistema e à medida que a umidade diminui, o movimento molecular se torna mais restrito (maior entropia), o que possivelmente é causado pelos sítios de ligação mais fortes entre as moléculas de água e os sítios de sorção do produto.

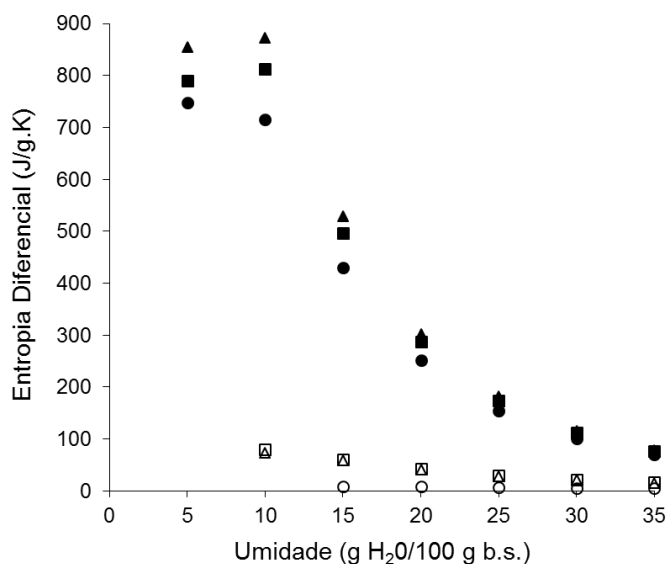


Figura 18. Entropia diferencial para as frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção: frações grossa (○), média (□) e fina (△); dessorção: frações grossa (●), média (■) e fina (▲).

5.3.6 Cálculo da energia livre de Gibbs

Na Tabela 10 são apresentados os valores da energia livre de Gibbs (ΔG), em função da umidade de equilíbrio, para os processos de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, nas temperaturas de 25°C, 35°C a 45°C.

Tabela 10. Energia livre de Gibbs, para os processos de adsorção e dessorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca, nas diferentes temperaturas.

Fração	M (g H ₂ O/100 g b.s.)	Adsorção			Dessorção		
		ΔG kJ/kg (25°C)	ΔG kJ/kg (35°C)	ΔG kJ/kg (45°C)	ΔG kJ/kg (25°C)	ΔG kJ/kg (35°C)	ΔG kJ/kg (45°C)
Grossa	5	169,80	171,56	173,03	310,52	303,91	295,53
	10	68,64	68,78	68,78	122,12	115,27	107,79
	15	35,88	35,82	35,69	55,97	51,73	47,35
	20	21,82	21,75	21,63	29,48	26,97	24,45
	25	14,63	14,57	14,48	17,34	15,79	14,24
	30	10,48	10,43	10,36	11,09	10,07	9,06
	35	7,88	7,84	7,79	7,55	6,84	6,15
Média	5	191,57	192,19	192,36	341,16	334,23	325,33
	10	76,13	75,44	74,54	136,00	128,23	119,73
	15	38,63	38,07	37,41	61,66	56,77	51,74
	20	22,85	22,45	22,01	31,84	28,97	26,10
	25	14,95	14,67	14,36	18,35	16,60	14,87
	30	10,49	10,29	10,06	11,51	10,38	9,27
	35	7,75	7,59	7,42	7,71	6,94	6,19
Fina	5	191,82	192,54	192,82	349,80	342,28	332,66
	10	76,60	75,96	75,12	139,11	130,77	121,65
	15	39,01	38,47	37,84	62,50	57,28	51,92
	20	23,14	22,76	22,32	31,93	28,90	25,88
	25	15,17	14,90	14,60	18,23	16,40	14,60
	30	10,66	10,47	10,24	11,34	10,17	9,03
	35	7,89	7,74	7,57	7,54	6,74	5,98

m – Umidade; ΔG – Energia livre de Gibbs.

Estes valores são representados graficamente na Figura 19. Para o processo de adsorção, os valores de ΔG se mantiveram praticamente sobrepostos, para cada fração da farinha isoladamente; ao longo de toda a faixa de umidade e independente temperatura. Em contrapartida, para a dessorção ocorreu uma sutil diminuição da ΔG , com o aumento da temperatura, em todas as frações da farinha. A energia livre de Gibbs está relacionada com a espontaneidade do processo de sorção, e sempre decresce com o aumento da umidade de equilíbrio. Valores altos de ΔG representam alta espontaneidade do processo de sorção, devido às propriedades hidrofílicas (MARTÍNEZ-NAVARRETE; CHIRALT, 1996).

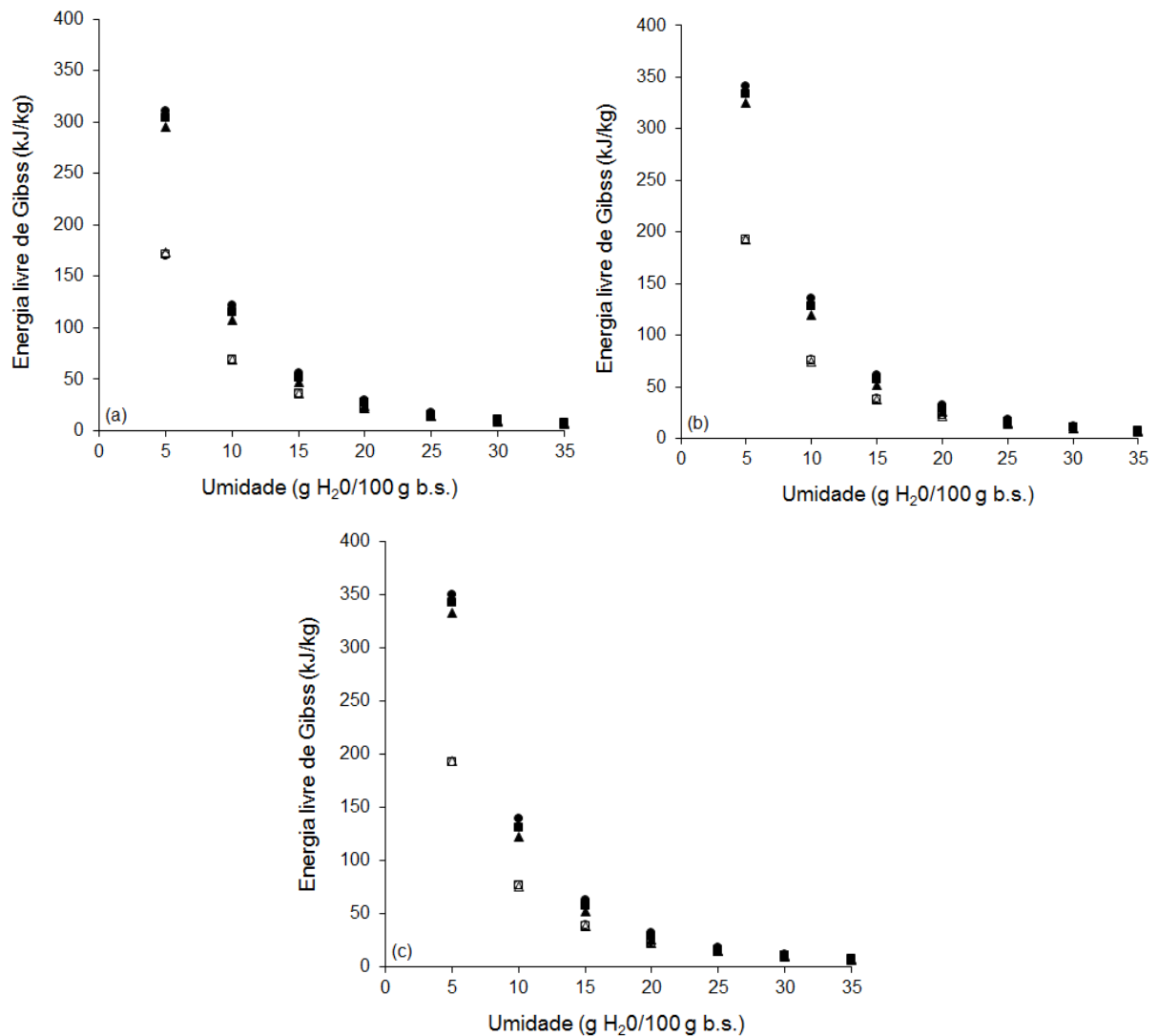


Figura 19. Energia livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das fração (a) grossa, (b) média e (c) fina da farinha de mandioca do grupo seca. Adsorção a 25°C (○), 35°C (□) e 45°C (Δ); dessorção a 25°C (●), 35°C (■) e 45°C (▲).

Na Figura 20 é apresentado o comportamento de ΔG , em função da umidade de equilíbrio, para os processos de adsorção e dessorção de umidade, das frações grossa, média e fina da farinha, nas diferentes temperaturas. Em todos os casos é observada a diminuição da ΔG com o aumento da umidade de equilíbrio, e que os valores de ΔG para o processo de dessorção foram superiores aos observados para o processo de adsorção. Pode ser observado também que, para um mesmo nível de umidade, o valor de ΔG diminuiu com o aumento da granulometria da farinha; comportamento que se manteve até aproximadamente 15 g H₂O/100 g b.s. Os comportamentos observados indicam que os processos de sorção se tornam menos espontâneos, a medida em que avançam. Adicionalmente, a espontaneidade do processo de sorção da farinha

estudada se mostrou mais favorável para o processo de dessorção e com a diminuição da granulometria da farinha (MARTÍNEZ-NAVARRETE; CHIRALT, 1996).

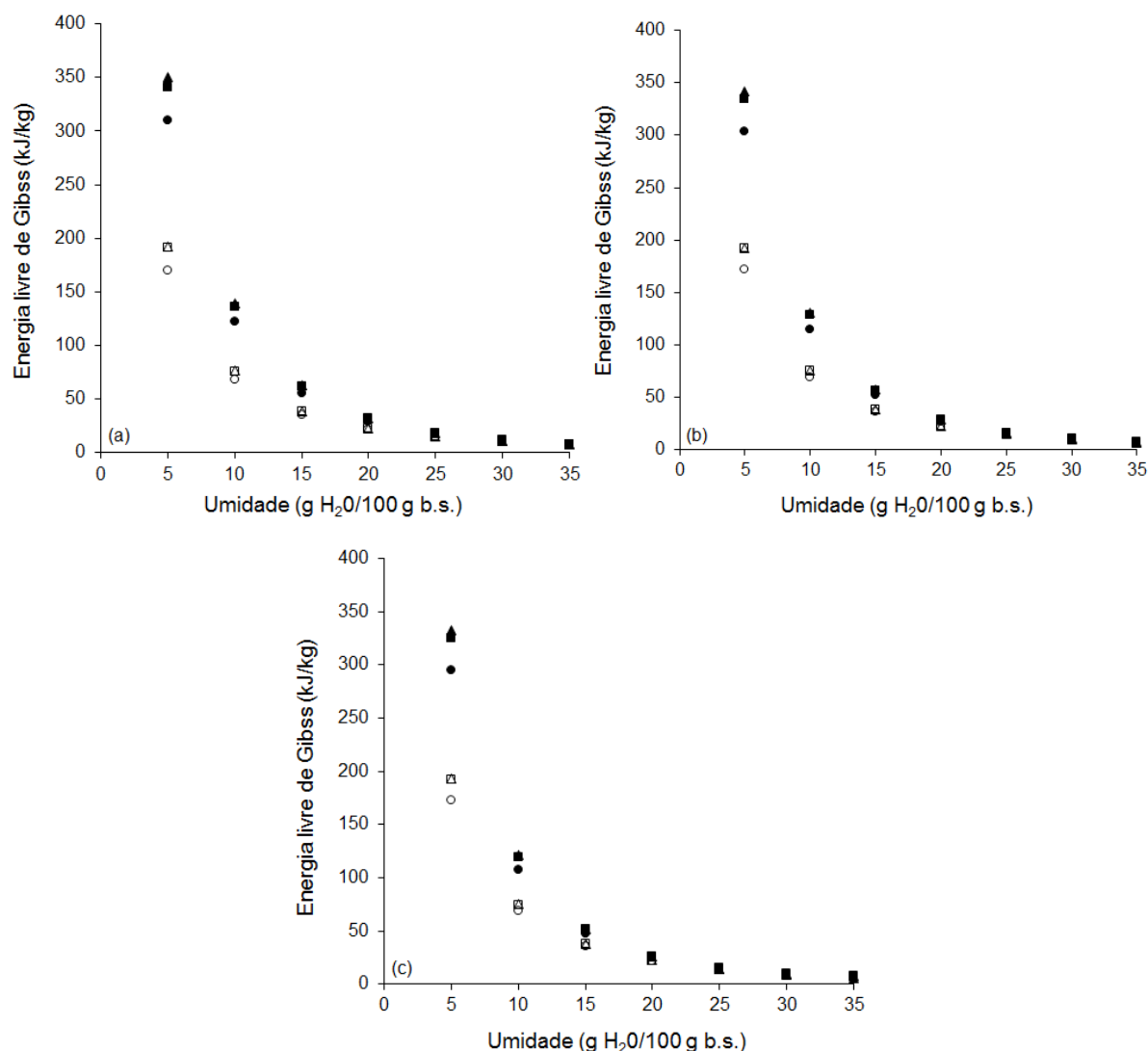


Figura 20. Energia Livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das frações grossa, média e fina da farinha de mandioca do grupo seca a (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C. Adsorção: frações grossa (○), média (□) e fina (Δ); dessorção: frações grossa (●), média (■) e fina (▲).

5.3.7 Teoria da compensação entalpia-entropia

Nas Figuras 21 a 23 pode ser observado que foi obedecida uma relação linear entre o calor isostérico líquido (q_{st}) (entalpia diferencial) e a entropia diferencial (ΔS), para o processo de dessorção da farinha estudada. Os valores da temperatura isocinética (T_β) obtidos pela regressão linear da relação q_{st} e ΔS foram de 473,12 K para a fração grossa da farinha, 469,3 K para a fração média e 460,96 K para a fração fina. Como pode ser observado houve um decréscimo no valor de T_β , com a diminuição da granulometria da farinha.

A temperatura média harmônica (T_{mh}), calculada para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, correspondeu a 410,6 K. Desta forma, é possível afirmar que a teoria da compensação é válida para o processo de dessorção de umidade da farinha de mandioca do grupo seca, independente da granulometria, uma vez que os valores de T_β foram diferentes de T_{mh} . Adicionalmente, é possível afirmar que o processo de dessorção da farinha seca é governado pela entalpia, uma vez que $T_\beta > T_{mh}$ (GOULA et al., 2008). A teoria isocinética foi aplicada com sucesso para materiais amiláceos (McMINN et al., 2005) e mandioca (KOUA et al., 2012), para os quais foi observado também que o processo de dessorção foi controlado pela entalpia. Segundo Gabas, Telis-romero e Menegalli (1999), a microestrutura de alimentos amiláceos é estável e não sofre mudanças durante o processo de sorção.

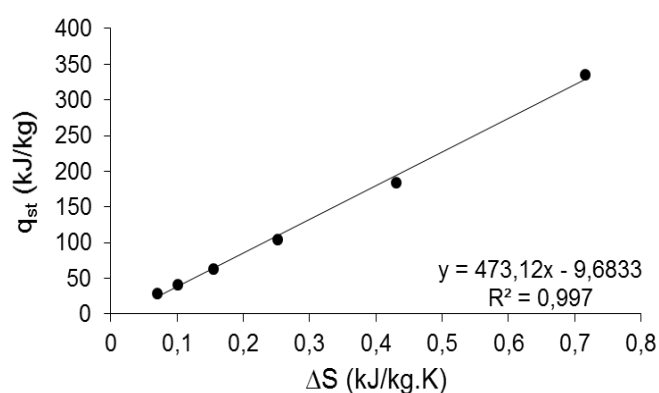


Figura 21. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração grossa da farinha de mandioca do grupo seca.

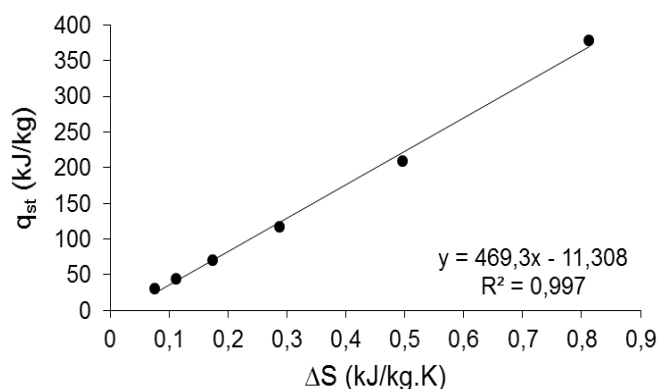


Figura 22. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração média da farinha de mandioca do grupo seca.

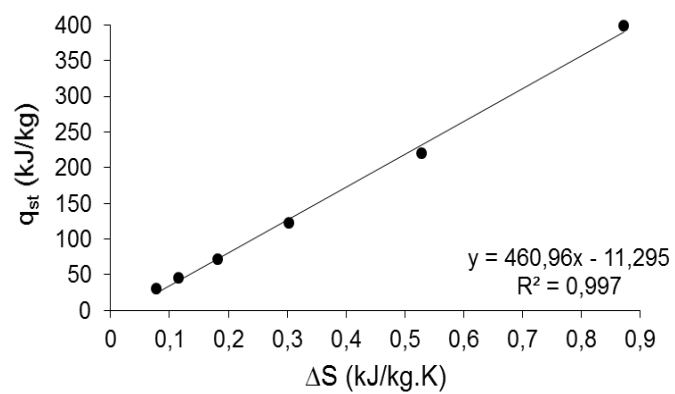


Figura 23. Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção de umidade, para a fração fina da farinha de mandioca do grupo seca.

5 CONCLUSÕES

- As amostras da farinha de mandioca do grupo seca apresentam o mesmo padrão granulométrico, com quatro picos bem definidos, independente da procedência.
- As propriedades físico-químicas da farinha seca são pouco influenciadas pela granulometria do produto.
- A farinha seca apresenta isothermas de sorção de umidade do tipo II, com comportamento sigmoide, independente da granulometria e da temperatura.
- A farinha apresenta histerese entre as isothermas de adsorção e de dessorção, a qual diminui com o aumento da temperatura, mas não é influenciada pela granulometria.
- Umidades inferiores a 9 g H₂O/100 g do produto garantem a estabilidade microbiológica do produto, quando armazenado entre 25°C-45°C de temperatura.
- A higroscopicidade da farinha sofre uma maior variação com a temperatura do processo do que com a granulometria e o modelo de Oswin modificado pode ser utilizado com boa precisão para prever as isothermas de sorção de umidade do produto.
- O calor isostérico de sorção indica que uma maior quantidade de energia é requerida para a eliminação da água da farinha (secagem), do que para a hidratação do produto (adsorção).
- O calor isostérico e a entropia de sorção de umidade da farinha seca sofre diminuição com o aumento da granulometria do produto, principalmente para o processo de dessorção e em menores níveis de umidade.
- Segundo a energia livre de Gibbs, a dessorção de umidade da farinha seca é um processo mais espontâneo que a adsorção e a diminuição da granulometria favorece tal espontaneidade.
- A teoria da compensação entalpia-entropia indica que o processo de dessorção da farinha é governado pela entalpia, independente da granulometria.

REFERÊNCIAS

- AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A. I.; VELASQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the watersorption isotherms of chitosan films. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 37, n.1, p. 112-118, 2017.
- ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 1, p. 1519-5228, 2007.
- AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. 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.
- ÁLVARES, V. S. Manual de classificação de farinha de mandioca. Brasília, DF: Embrapa, 28 p, 2014.
- AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. v. 2, cap. 39, p. 21, 16 ed. Arlington, 1995.
- AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). **Official methods of analysis of the AOAC international**. 16 ed. Washington, 1997. 1141p.
- AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS). **Official methods of analysis of the AOAC international**. 17 ed. Washington, 2002.
- ARAÚJO, J. S. P.; LOPES, C. A. **Produção de farinha de mandioca na agricultura familiar**. Niterói: Programa Rio Rural. 15 f. (Programa Rio Rural. Manual Técnico), 2008.
- ARGYROPOULOS, D.; ALEX, R.; KOHLER, R.; MÜLLER, J. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officianalis* L.) established by dynamic vapor sorption. **Food Science and Technology**, v. 47, p. 324-331, 2012.
- ASLAN, N.; TIGRUL, H. Modelling of water isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n.2, p. 133-145, 2005.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. PH—Postharvest Technology: Thermodynamic of moisture sorption in Sesame Seed. **Biosystems Engineering**, v. 83, n. 4, p. 423-431, 2002.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p.179-190, 2004.
- AYALA-APONTE, A. A. Thermodynamic properties of moisture sorption in cassava flour. **DYNA**, v. 83, p. 139-145, 2016.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Tradução Adriano Brandelli [et al.]. 4 ed. Porto Alegre: Artmed. p. 75-130, 2010.

BEZERRA, V. S. **Farinhas de mandioca seca e mista**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 44p. (Série Agroindústria Familiar), 2006.

BON, J.; VÁQUIRO, H. A.; MULET, A. Modeling sorption isotherms and isosteric heat of sorption of mango pulp cv. Tommy Atkins. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, v. 10, n. 2, p. 34-43, 2012.

BONNER, I. J.; KENNEY, K. L. Moisture sorption characteristics and modeling of energy sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench). **Journal of Stored Products Research**, v. 52, p. 128-136, 2013.

BRASIL. Ministério de Agricultura, Pecuária e do Abastecimento. Instrução normativa nº 52, de 7 de novembro de 2011. Define o padrão oficial de classificação da farinha de mandioca, considerando seus requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem, nos aspectos referentes à classificação do produto. **D.O.U.**, 08/11/2011, Seção 1.

BROVCHENKO, I.; OLEINIKOVA, A. Interfacial and confined water. Oxford: Elsevier, p. 317, 2008.

BLAHOVEC, J.; YANNIOTIS, S. Model analysis of sorption isotherms. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 1688–1695, 2009.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S.; TELLER, E. On a theory of the vander waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n.7, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAGNON, J.R.; CEREDA, M. P.; PANTAROTTO, S. Culture of starchy tubers in Latin America. Volume 2: Culture of starchy tubers in Latin-America, Fundação Cargill, São Paulo, SP, Brasil. 537 pp (in Portuguese), 2002.

CANUTO, H. M. P.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Hygroscopic behavior of freeze-dried papaya pulp powder with maltodextrin. **Maringá**, v. 36, n. 1, p. 179-185, 2014.

CAURIE, M. Hysteresis phenomenon in foods. **International Journal of Food Science & Techonology**, v. 42, p. 45-49, 2007.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. Farinhas e derivados. In: **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Série: culturas de tuberosas amiláceas latino americanas. Campinas: Fundação Cargil, v. 3, p. 576-620, 2003.

CEREDA, M.; DAIUTO, E. R.; VILPOUX, O. Metodologia de determinação de amido por digestão ácida em micro-ondas. **Revista ABAM**, v. 2, p. 29, 2004.

- CHEN, C. PH-pastharvest technology: sorption isotherms of sweet potato slices. **Biosystems Engineering**, v. 1, 85-95, 2002.
- CHISTÉ, R. C.; CARDOSO, J. M.; SILVA, D. A.; PENA, R. P. Hygroscopic behaviour of cassava flour from dry and water groups. **Ciência Rural**, v. 45, n. 8, p. 1515-1521, 2015.
- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Comportamento da acidez total e amido na produção da farinha de mandioca do grupo seca. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 1, n. 2, p. 17-25, 2007.
- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. **Estudo do processo de fabricação da farinha de mandioca**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2006.
- CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Influência da fermentação na qualidade da farinha de mandioca do grupo d'água. **Acta Amazônica**, v. 41, n. 2, p. 279- 284, 2011.
- CHISTÉ, R. C.; SILVA, P. A.; LOPES, A. L.; PENA, R. S. Sorption isotherms of tapioca flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 870-874, 2012.
- CHOWDHURY, T.; DAS, M. Moisture sorption isotherm and isosteric heat of sorption of edible films made from blends of starch, amylose and methyl cellulose. **International Food Research Journal**, v.4, p. 1669-1678. 2012, 2012.
- CORDEIRO, D. S.; RAGHAVAN, G. S. V.; OLIVEIRA, W. P. Equilibrium moisture content models for *Maytenus ilicifolia* Leaves. **Biosystems Engineering**, Towcester, v. 94, n. 2, p. 221-228. 2006.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; VARGAS-ELIAS, G. A.; BAPTISTINI, F. M. Particle size and roasting on water sorption in conilon coffee during storage. **Coffee Science**, v. 11, n. 2, p. 221-233, 2016.
- DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 4, p. 692-700, 2006.
- EIM, V.S.; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. **International Journal of Food Engineering**, v. 3, p. Article 13, 2011.
- FERREIRA NETO, C. J.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Avaliação físico-química de farinhas de mandioca durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 5, n. 1, p. 25-31, 2003.
- GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J.; MENEGALLI, F. C. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. **Drying Technology**, v. 17, p. 961–974, 1999.
- GOULA, A.M., KARAPANTSIOS, T.D., ACHILIAS, D.S. and ADAMOPOULOS, K.G.. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73–83, 2008.

HOSSAIN, M. D.; BALA, B. K.; HOSSAIN, M. A.; MONDOL, M. R. A. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. **Journal of Food Engineering, Barking**, v. 48, n. 2, p. 103-107, 2001.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Programa SIDRA: Bancos de Dados Agregados, levantamento sistemático da Produção agrícola, 2014. Disponível em: <www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 10/11/15.

JAIN, S. K.; VERMA, R. C.; SHARMA, G. P.; JAIN, H. K. Studies on moisture sorption isotherms for osmotically dehydrated papaya cubes and verification of selected models. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 343-346, 2010.

JAMALI, A.; KOUHILA, M.; MOHAMEDA, L. A.; JAOUHARIA, J.T.; IDLIMAMA, A.; ABDENOUR, N. Sorption isotherms of chenopodium ambrosioides, leaves at three temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 1, p.77-84, 2006.

JANJAI, S.; BALA, B.K.; TOHSING, K.; MAHAYOTHEE, B.; HAEWSUNGCHARERN, M.; MÜLLER, J. Moisture sorption isotherms and heat of sorption of mango (*Mangifera Indica* L. cv. Nam Dok Mai). **International Agricultural Engineering Journal**, v. 16, p. 159-168, 2007.

KADOKAWA, J. Preparation and Applications of Amylose Supramolecules by Means of Phosphorylase-Catalyzed Enzymatic Polymerization. **Polymers**, v. 4, p.116-133, 2012.

KAMINSKY, W. KUDRA, T. Equilibrium moisture relations for foods and biomaterials. In: **Drying technology in Agriculture and food Science**, ed. A S. Mujumdar, Enfield (NH), Usa, Science publishers, Inc., p. 1-34, 2000.

KEARSLEY, M. W.; DZIEDZIC, S. Z. **Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, p 275. 1995.

KOUA, B. K.; KOFFI, P. M. R.; GBAHA, P.; TOURE, S. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). **Journal of Food and Science Technology**, v. 51, n. 9, p. 1711-1723, 2012.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation: Some fundamental statistical problems associated with analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2335-2341, 1976.

KULCHAN, R.; BOONSUPTHIP, W.; SUPPAKUI, P. Shelf life prediction of packaged cassava-flour-based baked product by using empirical models and activation energy for water vapor permeability of polyolefin films. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 3, p. 461-467, 2010.

LABUZA, T. P. **Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water**. In: DUCKWORTH, R. B. Water relations of foods. London, Academic Press. Inc. 1975, p. 155-173.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1402, 1918.

LEFFLER, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1995.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 109-119, 1996.

MARTÍNES-LAS HERAS, R; HEREDIA, A.; CASTELLÓ, M.L.; ANDRÉS, A. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. **Food Bioscience**, v. 7, p. 88-94, 2014.

MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. Influence of roasting on the water sorption isotherms of nuts. **Food and Science Technology**. v. 2, p. 399–404, 1996.

McMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 505-510, 2005.

McMINN, W.A.M; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 157–16, 2003.

MIZUKAMI, H.; TAKEDA, Y.; HIZUKIRI, S. The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, n. 4, p. 329-335, 1999.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; PRIETO, D. M.; TORRES, M. D. Water adsorption isotherms of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1077-1082, 2012.

MUEZING, K. DSC studies of starch in cereal and cereal products. **Thermochim Acta**, v. 193, p. 441-448, 1991.

MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 64-68, 1999.

MULET, A.; GARCIA-PASCUAL, P.; SANJUAN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium Isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, London, v.53, p. 75-81, 2002.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; SANTOS, F. L.; VASCONCELOS, W. L.; JÚNIOR CALIL, C.; BAPTESTINI, F. M.; VARGAS-ELIAS, G. A. Caracterização física de café após torrefação e moagem. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 4, p. 1813-1828, 2014.

OLOMO, V.; AJIBOLA, O. Processing factors affecting the yield and physicochemical properties of starch from cassava chips and flour. **Starch–Stärke**, v. 55, p. 476-481, 2003.

ORDÓÑES, J. A. **Tecnologia de Alimentos**. Tradução: Fátima Murad. Porto Alegre: Artmed, v. 1, 294 p., 2005.

- PAGLARINI, C. S. Histerese das isothermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 3, p. 299–305, 2013.
- PALIPANE, K.B.; DRISCOLL R.H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 18, p. 63–76, 1992.
- PARK, K. J. B. Considerações termodinâmicas das isothermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.
- PARKER, R.; RING, S.G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.
- PENA, R. S.; MENDONÇA, N. B.; ALMEIDA, M. D. C. Comportamento higroscópico do açaí em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 153-161, 2010.
- PENG, G.; CHEN, X.; WU, W.; JIANG, X. Modeling of water sorption isotherm for corn starch. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 2, p. 562-567, 2007.
- PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, L.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MÜLLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305-313, 2009.
- PURI, RITIKA; KHAMRUI, KAUSHIK. Effect of temperature on sorption isotherms and thermodynamics of intermediate moisture category indian milk product cham-cham. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, n. 5, p. 999-1009, 2016.
- RIBEIRO, E.P; SERAVALLI, E.A.G. **Química dos Alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- RIZVI, R. R. H.; BENADO, A. L. Thermodynamic properties of dehydrated foods. **Food Technology**, v. 38, p. 38-92, 1984.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A; RIZVI, H.; DUTTA, A.K. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1986.
- ROCKLAND, L.B. A new treatment of hygroscopic equilibria: application to Walnuts (*Juglans regia*) and other foods. **Food Research**, v. 22, p. 604-628, 1957.
- SAHIN, S; GÜLUM, S. **Physical properties of foods**. New York: Springer, 2006.
- SALWIN, H. Moisture levels required for stability in dehydrated foods. **Food Technology**, v. 17, n. 9, p. 1114-1121, 1963.
- SANTOS, F. S. A.; FIGUEIRÊDO, QUEIROZ, A. J. M. Isothermas de Adsorção de umidade de farinhas de mandioca temperadas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 6, n. 2, p. 149-155, 2004.
- SCOTT, W.J. Water relations of food spoilage microorganisms. **Advances in Food Research**, v.7, p.83-127, 1957.

SGARBIERI, V. C. Problemas brasileiros de alimentação e nutrição. In: **Alimentação e Nutrição**: fator de saúde e desenvolvimento. São Paulo: Almed, p. 336-343, 1987.

SILVA, A. E.; SILVA, L. H. M.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico do açaí e cupuaçu em pó. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 28, n. 4, p. 895-901, 2008.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE MANDIOCA. **Mandiocultura – oportunidades e negócios**. Botucatu: SBM, 2013. Disponível em: <http://www.sbmandioca.org/pagina.php?id_menu_int=6&id_texto_int=80>. Acesso em: 16/11/2015.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, T. C. L.; SOUZA, H. A.; PENA, R. S. A rapid method to obtaining moisture sorption isotherms of a starchy product. **Starch/Stärke**, v. 65, n. 56, p. 433-436, 2013.

STATSOFT, INC. (2004). STATISTICA for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2325 East 13th Street, Tulsa, OK 74104, (918) 583-4149, fax: (918) 583-4376.

TAITANO, L. A.; SINGH, R. P.; LEE, J. H.; KONG, F. Thermodynamic analysis of moisture adsorption isotherms of raw and blanched almonds. **Journal of Food Process Engineering**, v. 95, n. 2, p. 181-195, 2012.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA, V.; PEDRO, M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

TERNES, M. Fisiologia da planta. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Agricultura: tuberosas amiláceas latino-americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v.2 540p. (Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas).

THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* Seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 3, p. 468-473, 2010.

TREYBALL, R.B. **Drying. mass transfer operations**. New York: McGraw-Hill, 1968.

URQUHART, A. R. Sorption of water by cellulose and starch. In J. HONEYMAN (Ed.), Recent **advances in the chemistry of cellulose and starch**. London: Heywood & Company, p. 240–264, 1959.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWARDS, G. F. (Eds.), **Water Activity, Influence on Food Quality**, New York: Academic Press, p. 1-61, 1981.

VELÁZQUEZ-GUTIÉRREZ, S. K.; FIGUEIRA, A. C., RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E.; ROMÁN-GUERRERO, A.; CARRILLO-NAVAS, H.; PÉREZ-ALONSO, C. Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 411-419 2014.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269–282, 1991.

WELTI-CHANES, J.; VEGARA, B. F. Actividad de agua. Concepto y aplicación em alimentos com alto contenido de humedad. In: Aguilera, J. M. **Temas em Tecnologia de Alimentos**, v.1, p.11-43, 1997.

XIAO, Q.; TONG, Q. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan-sodium alginate based edible films. **Food Research International**, v. 54, p. 1605-1612, 2013.

ZHANG, X. W.; LIU, X.; GU, D.X.; ZHOU, W.; WANG, R.L; LIU, P. Desorption isotherms of some vegetables. **Journal of Food Agriculture**, v. 70, p. 303-306, 1996.

APÊNDICE

APÊNDICE 1. Resultado da análise granulométrica da amostra 1 da farinha de mandioca do grupo seca.

Peneira TYLER/ MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (mm)	% Retida	DP	CV (%)	% Passante	DP	CV (%)
4	4,75	4,75	0,22	0,10	46,57	99,78	0,10	0,1
6	3,35	4,05	1,92	0,44	23,00	97,86	0,47	0,5
8	2,36	2,86	15,92	1,64	10,32	81,94	2,11	2,6
9	2,00	2,18	15,81	0,58	3,69	66,14	1,61	2,4
10	1,70	1,85	13,69	0,55	4,04	52,45	2,12	4,0
14	1,18	1,44	20,22	0,21	1,02	32,22	1,92	6,0
16	1,00	1,09	12,43	0,67	5,36	19,8	1,63	8,2
20	0,85	0,93	9,08	1,00	11,05	10,71	0,78	7,3
24	0,71	0,78	3,16	0,38	12,07	7,56	0,76	10,0
28	0,60	0,66	2,56	0,22	8,62	4,99	0,59	11,9
32	0,50	0,55	2,68	0,47	17,65	2,31	0,14	5,9
35	0,42	0,46	1,23	0,15	11,96	1,08	0,07	6,1
42	0,35	0,39	0,6	0,03	5,25	0,48	0,08	17,6
48	0,30	0,33	0,32	0,02	4,98	0,16	0,07	42,6
Fundo	Fundo	0,30	0,16	0,07	42,62	-	-	-

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação.

APÊNDICE 2. Resultado da análise granulométrica da amostra 2 da farinha de mandioca do grupo seca.

Peneira TYLER/ MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (mm)	% Retida	DP	CV (%)	% Passante	DP	CV (%)
4	4,75	4,75	0,82	0,21	25,31	99,18	0,21	0,2
6	3,35	4,05	7,08	0,75	10,55	92,11	0,80	0,9
8	2,36	2,86	18,81	1,60	8,48	73,3	2,01	2,7
9	2,00	2,18	10,39	0,77	7,42	62,91	2,67	4,2
10	1,70	1,85	7,82	0,45	5,75	55,08	2,81	5,1
14	1,18	1,44	15,24	0,59	3,85	39,85	2,59	6,5
16	1,00	1,09	12,65	0,10	0,79	27,2	2,50	9,2
20	0,85	0,93	11,45	1,02	8,89	15,75	1,48	9,4
24	0,71	0,78	3,66	0,15	4,07	12,09	1,35	11,2
28	0,60	0,66	3,64	0,24	6,52	8,45	1,14	13,4
32	0,50	0,55	4	0,49	12,35	4,45	0,78	17,5
35	0,42	0,46	1,98	0,04	2,00	2,47	0,80	32,4
42	0,35	0,39	1,03	0,81	78,8	1,44	0,06	4,3
48	0,30	0,33	0,87	0,05	5,82	0,57	0,02	3,2
Fundo	Fundo	0,30	0,57	0,02	3,23	-	-	-

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação.

APÊNDICE 3. Resultado da análise granulométrica da amostra 3 da farinha de mandioca do grupo seca.

Peneira TYLER/ MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (mm)	% Retida	DP	CV (%)	% Passante	DP	CV (%)
4	4,75	4,75	0,41	0,05	12,03	99,59	0,05	0,0
6	3,35	4,05	1,9	0,01	0,62	97,69	0,04	0,0
8	2,36	2,86	13,36	0,34	2,55	84,33	0,30	0,4
9	2,00	2,18	10,56	0,86	8,16	73,77	0,73	1,0
10	1,70	1,85	8,63	0,28	3,20	65,15	0,52	0,8
14	1,18	1,44	14,33	0,22	1,53	50,82	0,66	1,3
16	1,00	1,09	11,29	0,55	4,90	39,53	1,20	3,0
20	0,85	0,93	12,29	2,25	18,29	27,24	3,45	12,7
24	0,71	0,78	4,23	1,10	26,02	23,01	2,36	10,3
28	0,60	0,66	5,67	0,62	10,86	17,34	2,95	17,0
32	0,50	0,55	6,97	0,54	7,72	10,37	3,25	31,3
35	0,42	0,46	2,68	0,78	29,17	7,69	2,47	32,1
42	0,35	0,39	3,02	0,86	28,55	4,67	1,63	34,8
48	0,30	0,33	2,18	0,68	31,02	2,49	0,97	39,1
Fundo	Fundo	0,30	2,49	0,97	39,07	-	-	-

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação.

APÊNDICE 4. Resultado da análise granulométrica da amostra 4 da farinha de mandioca do grupo seca.

Peneira TYLER/ MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (mm)	% Retida	DP	CV (%)	% Passante	DP	CV (%)
4	4,75	4,75	0,35	0,09	26,69	99,65	0,09	0,1
6	3,35	4,05	1,85	0,11	6,01	97,8	0,11	0,1
8	2,36	2,86	15,85	0,04	0,23	81,95	0,12	0,1
9	2,00	2,18	12,08	0,96	7,92	69,87	1,07	1,5
10	1,70	1,85	10,33	0,57	5,53	59,54	0,71	1,2
14	1,18	1,44	15,97	0,12	0,73	43,57	0,75	1,7
16	1,00	1,09	11,13	0,61	5,47	32,43	0,53	1,6
20	0,85	0,93	12,99	3,82	29,38	19,44	4,12	21,2
24	0,71	0,78	3,88	1,62	41,89	15,57	2,50	16,0
28	0,60	0,66	3,8	1,12	29,38	11,77	1,39	11,8
32	0,50	0,55	4,69	0,70	14,90	7,07	0,81	11,4
35	0,42	0,46	3,07	0,60	19,54	4,01	1,24	30,9
42	0,35	0,39	1,87	0,51	26,99	2,13	0,74	34,6
48	0,30	0,33	1,23	0,41	33,80	0,9	0,32	35,7
Fundo	Fundo	0,30	0,9	0,32	35,74	-	-	-

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação.

APÊNDICE 5. Resultados da análise granulométrica da amostra 5 da farinha de mandioca do grupo seca.

Peneira TYLER/ MESH	Abertura (mm)	Diâmetro médio (mm)	% Retida	DP	CV (%)	% Passante	DP	CV (%)
4	4,75	4,75	1,85	0,20	11,00	98,15	0,20	0,2
6	3,35	4,05	6,43	0,34	5,24	91,72	0,53	0,6
8	2,36	2,86	13,18	0,79	6,02	78,55	1,32	1,7
9	2,00	2,18	7,48	0,75	10,08	71,07	1,40	2,0
10	1,70	1,85	6,73	0,56	8,39	64,34	1,90	3,0
14	1,18	1,44	10,74	0,70	6,54	53,6	2,61	4,9
16	1,00	1,09	9,25	1,01	10,94	44,35	3,56	8,0
20	0,85	0,93	14,25	7,40	51,91	30,1	10,70	35,5
24	0,71	0,78	3,71	1,84	49,51	26,39	8,86	33,6
28	0,60	0,66	4,66	1,04	22,34	21,73	7,82	36,0
32	0,50	0,55	7,3	1,29	17,62	14,43	6,56	45,4
35	0,42	0,46	3,84	1,55	40,32	10,59	5,01	47,3
42	0,35	0,39	4,03	1,58	39,16	6,56	3,43	52,3
48	0,30	0,33	3,12	1,34	42,96	3,44	2,09	60,8
Fundo	Fundo	0,30	3,44	2,09	60,83	-	-	-

DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação.