

CURVAS DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO DO CACAU

Jadir Nogueira da Silva
José Borges Pinheiro Filho
Gilberto C. Sedyama
Alcides Reis Condé

RESUMO

Obtiveram-se as umidades de equilíbrio higroscópico do cacau recém fermentado sob diversas condições de umidade relativa para as temperaturas de 10, 20, 28 e 35°C. As amêndoas foram colocadas em pequenas cestas, dentro de recipientes de vidro, que continham soluções saturadas de diversos sais para o controle de umidade relativa. Para controle de temperatura utilizou-se uma unidade condicionadora de ar. Montou-se um dispositivo eletromagnético para manter as cestas com as amêndoas em movimento, permitindo, assim, que o equilíbrio higroscópico fosse atingido, em menos tempo que no processo estático.

Ajustaram-se os modelos matemáticos de Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura e Smith aos dados experimentais. As constantes destas equações foram obtidas por regressão não-linear método Gauss Newton.

Dentre os modelos, o de Henderson explicou melhor o teor de umidade de equilíbrio higroscópico do cacau. Concordando com outros pesquisadores, verificou-se que a umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da umidade relativa e diminuição da temperatura. Conclui-se também, que o acréscimo da umidade de equilíbrio é maior, quanto maior for o decréscimo de temperatura.

SUMMARY

The equilibrium moisture contents of cocoa were obtained in desorption phase covering a temperature range of 10°C to 35°C and a range of relative humidities. The kernels were held inside hermetic glass containers with different saturated salt solutions by small iron baskets. The Airne-Aire conditioning unit was used to guarantee constant temperature. An electromagnetic set up was used to provide a swing motion of the basket with the kernels to allow the equilibrium moisture contents were attained faster than with the static method.

Equilibrium moisture equation proposed by Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura and Smith were extended to model the desorption experimental moisture content data. The equation constants were obtained through a non linear regression analysis, Gauss-Newton method.

Henderson's equation was considered to model desorption isotherms better than other equation. In agreement with other researchers it was verified that the equilibrium moisture content increases with a relative humidity rise and when temperature decreases. It also verified that bigger decrease in temperature causes greater increase in equilibrium moisture content.

INTRODUÇÃO

O Brasil, como um dos grandes produtores mundiais de cacau, en

frenta, juntamente com outros países produtores, grandes problemas nos processos de secagem e armazenagem deste produto.

O conhecimento do mecanismo de troca de vapor d'água entre os materiais biológicos e o ambiente é de grande importância no processo de grãos, particularmente na secagem e armazenagem.

O cacau seco requer cuidados especiais na armazenagem devido à sua alta higroscopicidade (GHOSH e SILVA 1972, ROHAN 1964).

O teor de umidade de equilíbrio depende de uma série de parâmetros como maturidade, variedade, história do material, teor de óleo etc. (BROOKER et alii, 1974). Diversos pesquisadores têm obtido dados de equilíbrio higroscópico para diversos materiais, na maioria dos casos, num processo de dessorção.

O estabelecimento de curvas de equilíbrio higroscópico é importante porque estas podem ser aplicadas para definir os limites de desidratação de frutas, vegetais, nozes etc; para estimar as trocas de umidades sob determinada condição de temperatura e umidade relativa; para avaliar as variáveis de processamento; para distinguir diferenças entre variedades de produtos agrícolas, e para definir umidade ou condições de umidade, sob a qual há deterioração do produto (ROCKLAND, 1957).

Comumente, dois métodos são usados para determinar as curvas de umidade de equilíbrio (BROOKER et alii, 1974; HALL, 1966; PINHEIRO FILHO, 1976): o método estático e o método dinâmico. No método estático a umidade de equilíbrio entre o produto e a atmosfera circundante é atingida sem movimentação do ar; no método dinâmico, o ar ou o grão é movimentado até que o equilíbrio seja atingido.

Diversos autores têm determinado estas curvas para vários produtos. Utilizando um método ou outro para a obtenção dos dados experimentais. Para o estabelecimento das curvas teóricas, entretanto, tem utilizado relações matemáticas, na maioria já propostas, apesar de nenhuma delas ser capaz de provar exatamente a umidade de equilíbrio dos produtos agrícolas em toda faixa de temperatura e umidade relativa (AGRAWAL et alii, 1974; PINHEIRO FILHO, 1976; HAYNES, 1961)

Para o presente trabalho foram selecionados os seguintes modelos

1) Equação de Henderson (HENDERSON, 1952)

$$1 - UR = \exp \left[-c TU_e^n \right]$$

Onde:

UR = Umidade Relativa, decimal

exp = Exponencial

U_e = Umidade de equilíbrio, % B.S.

T^e = Temperatura absoluta do ambiente

c e n = Constantes que dependem da natureza e da temperatura do produto.

2) Equação de Chung e Pfof

Em 1967, Chung e Pfof desenvolveram o seguinte modelo matemático (BROOKER et alii, 1974):

$$\ln \frac{P_v}{P_{vs}} = \frac{c}{R.T.} e^{-n U_e}$$

Onde:

P_v = Pressão de vapor d'água no produto, Pa

P_{vs} = Pressão de saturação do vapor d'água, Pa

3) Equação de Harkins e Jura

Baseando-se na teoria potencial, Harkins e Jura desenvolveram a seguinte equação (PINHEIRO FILHO, 1976):

$$\ln UR = c - \frac{n}{U_e^2}$$

4) Equação de SMITH

$$U_e = c - n \ln (1-UR)$$

A equação de Henderson, quando utilizada para previsão de umidade de equilíbrio para sorgo (DUSTAN et alii, 1973) e mandioca e batata (IBECKA et alii, 1975) demonstrou fornecer resultados confiáveis.

O objetivo deste trabalho é determinar as curvas de equilíbrio higroscópico do cacau (processo de dessecamento) para as condições de umidade relativa variando entre 22,3 a 86,6% e temperaturas de 10, 20, 28 e 35°C, ajustando-se os modelos matemáticos de Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura e Smith aos dados experimentais e determinar qual dos modelos acima permite previsão dos teores de umidade de equilíbrio do cacau com menor erro.

MATERIAL E MÉTODO

O presente trabalho foi desenvolvido no setor de Armazenagem da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais.

Usaram-se amêndoas de cacau hídrico fermentado, trazidos da Estação Experimental Filogônio Peixoto, da CEPLAC, em Linhares, Espírito Santo.

Uma câmara climática acoplada a uma unidade condicionadora de ar Aminco-Aire 300 cfm, foi utilizada para manter constante a temperatura de trabalho. Foram colocados, neste câmara, um termógrafo ^{1/} e 36 recipientes de vidro resistentes às variações de temperatura, de aproximadamente 1,6 litros (Figura 1) Cada recipiente continha, aproximadamente, 250 ml de soluções saturadas de diversos sais para estabelecer os níveis de umidade relativa de trabalho. Nas faces internas das tampas dos recipientes foram afixados ganchos que sustentavam, através de fios flexíveis, uma pequena cesta de arame ferromagnético onde eram colocadas 5 amêndoas de cacau.

Os recipientes foram dispostos em 4 fileiras paralelas, formando 2 grupos de 18 recipientes de modo que, entre cada dois recipientes do mesmo grupo, localizados frontalmente e à mesma altura dos cestos que continham as amêndoas, se localizava um eletroímã (Figura 2).

Estabeleceu-se uma diferença de potencial (d.d.p.) entre os terminais dos eletroímãs, de modo que uma corrente contínua intermitente de 12 ampères, aproximadamente, circulasse nos eletroímãs, em intervalos de 3s, aproximadamente, de maneira que sua atração entre as cestas de ferro forçasse a oscilação desta, entrando em ressonância com a sua frequência natural, que foi determinada experimentalmente.

Um dispositivo elétrico (Figura 3) constituído de um toca-discos uma fonte regulada de tensão ^{2/} e um amperímetro ^{3/} foi utilizado.

Para que o campo magnético de certo eletroímã não influenciasse no de seu vizinho, fato observado experimentalmente, os eletroímãs eram ligados

^{1/} R. FUSS

^{2/} OTTO BENDER

^{3/} HARTMANN e BRAUN

alternadamente, de três em três, como mostrado na figura 3. Este arranjo se tornou possível, com a colocação de três anteparos constituídos de placas de cobre ou latão removíveis. Estas placas eram substituídas assim que se verificasse, devido ao atrito com o carvão, a formação de óxido na sua superfície, suficiente para reduzir a corrente a menos de 8A. Este sistema elétrico funcionava 14 horas por dia, com o objetivo de reduzir o tempo necessário para que as amêndoas de cacau atingissem o equilíbrio higroscópico.

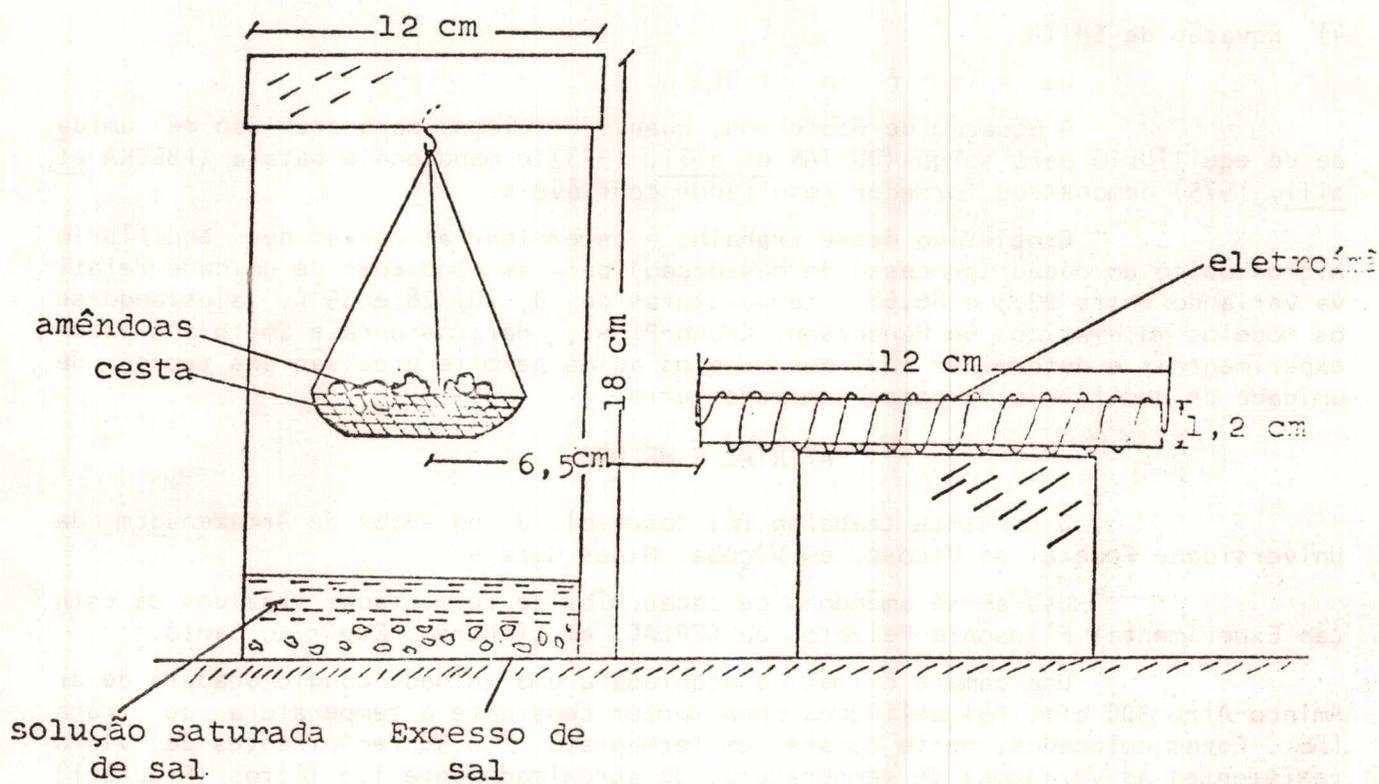


FIGURA 1 - Sistema: recipiente de vidro (com amêndoas e solução saturada) e eletroímã correspondente.

As temperaturas utilizadas no presente trabalho foram 10, 20, 28 e 35°C. Para cada umidade relativa e temperatura, foram realizadas 4 repetições.

As amostras foram pesadas diariamente, numa balança analítica ^{1/} e o equilíbrio era considerado atingido, quando estas não variavam mais sua massa de $\pm 0,001$ grama. Determinou-se, previamente, a umidade inicial das amêndoas usando uma estufa ^{2/} ventilada, com precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A umidade de equilíbrio era obtida por diferença de peso.

Os modelos de Henderson, Chung-Pfosto, Harkins-Jura e Smith foram ajustados aos dados experimentais por análise de regressão linear, múltipla e não linear (Método de Gauss-Newton).

^{1/} AINSWORTH

^{2/} C G A THELCO, modelo 28

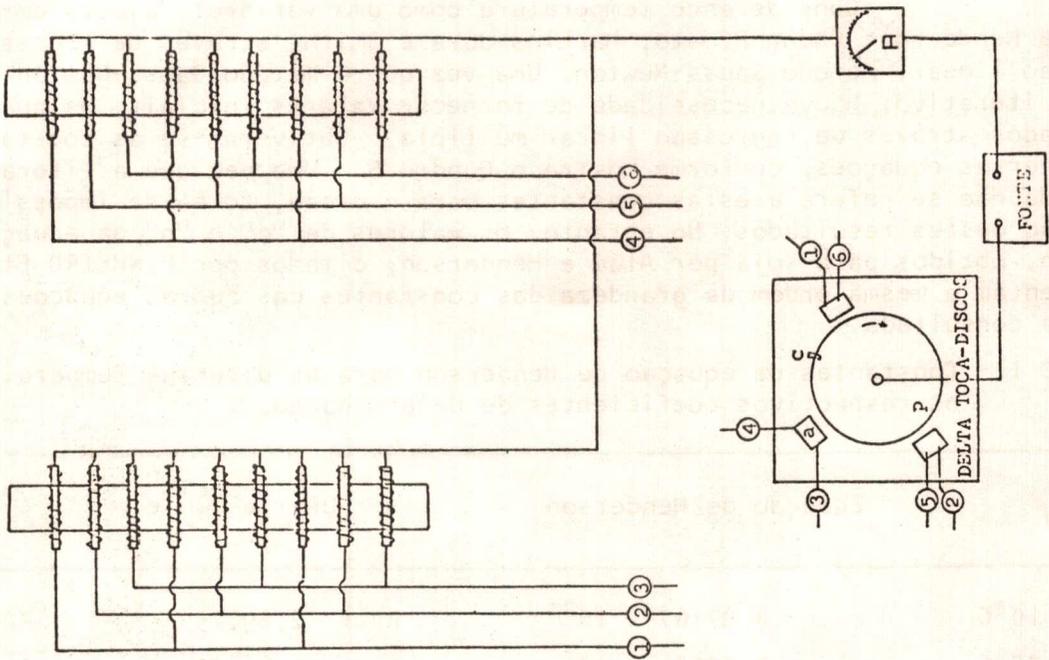


FIGURA 3 - Dispositivo Eletromagnético

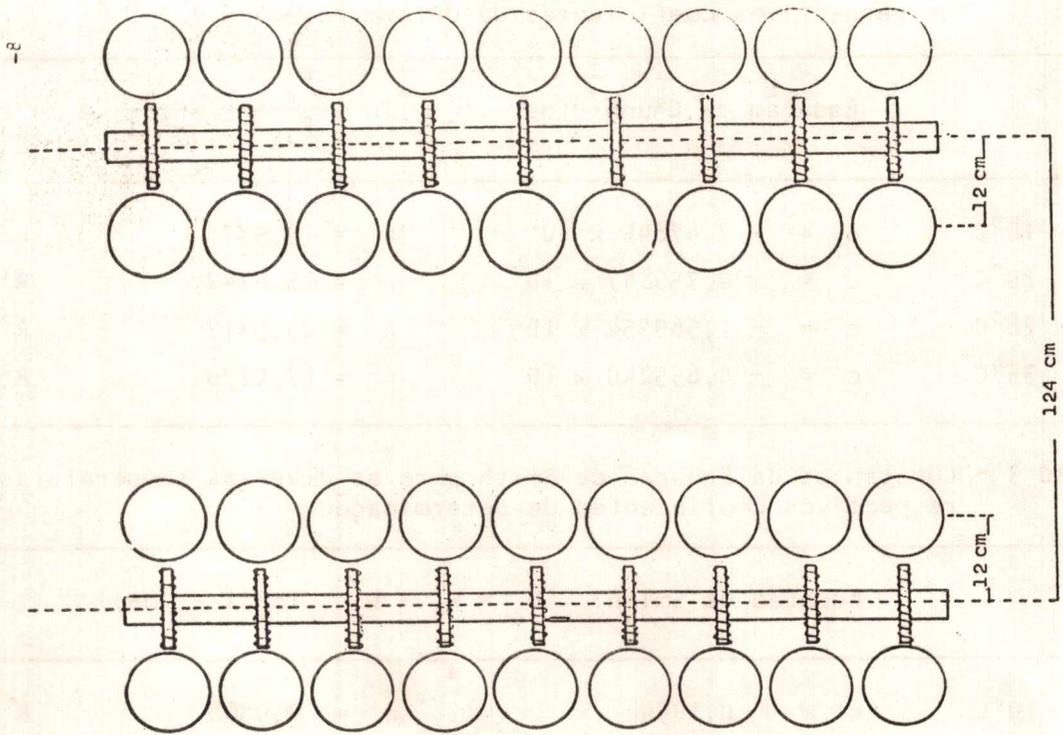


FIGURA 2 - Alinhamento dos recipientes dentro da câmara climática.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Quadros 1, 2, 3, e 4 apresentam as constantes das equações de Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura e Smith ajustadas para cada uma das temperaturas estudadas. Verifica-se que as constantes variam com a temperatura, o que concorda com a afirmação de AGRAWAL [s.d.]; BROOKER et alii e PINHEIRO FILHO, em 1976.

Considerando temperatura como uma variável, ajustaram-se os modelos de Henderson, Chung-Pfost, Harkins-Jura e Smith, através de regressão múltipla não linear, método Gauss-Newton. Uma vez que o método Gauss-Newton é um processo iterativo, houve necessidade de fornecer valores iniciais, os quais foram estimados através de regressão linear múltipla. Obtiveram-se as constantes para as diversas equações, conforme mostra o Quadro 5. Uma vez que a literatura consultada não se refere a estas constantes para o cacau, torna-se impossível a comparação destes resultados. No entanto, os valores de 'c' e 'n' da equação de Henderson, obtidos para soja por Alam e Henderson, citados por PINHEIRO FILHO, 1976, apresentam a mesma ordem de grandeza das constantes das outras equações, na literatura consultada.

QUADRO 1 - Constantes da equação de Henderson para as diversas temperaturas, com os respectivos coeficientes de determinação.

Equação de Henderson		$1 - UR = e^{-cTU_e^n}$	
T = 10°C	c = 4,97167 x 10 ⁻⁵	n = 2,69225	R ² = 0,90
T = 20°C	c = 3,79354 x 10 ⁻⁴	n = 1,86603	R ² = 0,94
T = 28°C	c = 1,30813 x 10 ⁻⁴	n = 2,22072	R ² = 0,87
T = 35°C	c = 4,42809 x 10 ⁻⁴	n = 1,669335	R ² = 0,90

QUADRO 2 - Constantes da Equação de Chung-Pfost para as diversas temperaturas com os respectivos coeficientes de determinação

Equação de Chung-Pfost		$\ln \frac{P_v}{P_{vs}} = \frac{m}{R.T.} e^{-n U_e}$	
T = 10°C	c = - 2,47845 x 10 ²	n = 19,9371	R ² = 0,86
T = 20°C	c = - 0,756847 x 10 ²	n = 15,6742	R ² = 0,94
T = 28°C	c = - 1,569954 x 10 ²	n = 23,5312	R ² = 0,90
T = 35°C	c = - 0,655240 x 10 ²	n = 17,0270	R ² = 0,91

QUADRO 3 - Constantes da Equação de Smith para as diversas temperaturas, com os respectivos coeficientes de determinação.

Equação de Smith:		$U_e = W_b - W_c \cdot \ln 1 - (UR) $	
T = 10°C	c = 0,1054	n = 0,0568	R ² = 0,81
T = 20°C	c = 0,0500	n = 0,0801	R ² = 0,97
T = 28°C	c = 0,0655	n = 0,0510	R ² = 0,90
T = 35°C	c = 0,0446	n = 0,0685	R ² = 0,93

QUADRO 4 - Constantes da Equação de Harkins-Jura para as diversas temperaturas, com os respectivos coeficientes de determinação.

$$\text{Equação de Harkins-Jura: } \ln (UR) = B - \frac{A}{U_e^2}$$

T = 10°C	c = 7,761 x 10 ⁻²	n = 1,585 x 10 ⁻²	R ² = 0,87
T = 20°C	c = 4,274 x 10 ⁻²	n = 8,28 x 10 ⁻³	R ² = 0,96
T = 28°C	c = 1,6452 x 10 ⁻¹	n = 5,42 x 10 ⁻³	R ² = 0,72
T = 35°C	c = 7,85 x 10 ⁻²	n = 6,71 x 10 ⁻³	R ² = 0,95

QUADRO 5 - Constantes das equações ajustadas, com os respectivos coeficientes de determinação, para a regressão múltipla não linear

Equações	Constantes	Coeficientes de Determinação
Henderson	c = 4,19419 x 10 ⁻⁵ n = 2,72959	R ² = 0,88
Chung-Pfost	c = - 2,700 x 10 ² n = - 2,0053 x 10 ¹	R ² = 0,83
Smith	c = 6,925 x 10 ⁻² n = 6,172 x 10 ⁻²	R ² = 0,69
Harkins-Jura	c = 4,4483 n = 5,9324 x 10 ¹	R ² = 0,66

Através dos coeficientes de determinação verifica-se que a equação de Henderson foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. A figura 4 mostra as curvas de equilíbrio higroscópico do cacau, para as temperaturas de 10, 20, 28 e 35°C, ajustadas, utilizando a equação de Henderson. Concordando com os dados experimentais e com os resultados obtidos por HALL, 1960, esta equação prevê que as umidades de equilíbrio crescem com o aumento da umidade relativa e diminuição da temperatura. Verifica-se também que o acréscimo na umidade de equilíbrio é maior, quanto maior for o decréscimo de temperatura.

Uma vez que a equação que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a equação de Henderson, tentou-se uma modificação nesta equação, colocando as constantes "c" e "n", em função da temperatura. A dependência de "c" e "n" com a temperatura foi escolhida conforme proposta por AGRAWAL (1), colocando uma função potencial destas constantes com a temperatura. Deste modo, a equação de Henderson tomou a seguinte forma:

$$1 - UR = \exp \left[- P_1 \cdot T^{P_2} \cdot U_e^{P_3} \cdot T^{P_4} \right]$$

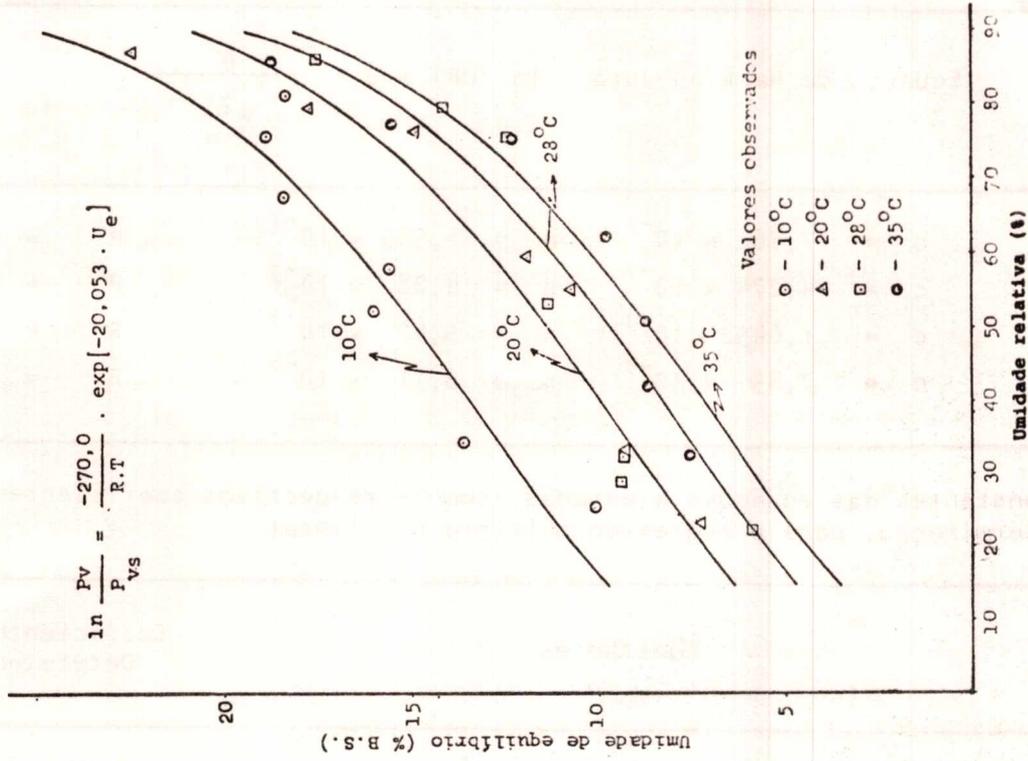


FIGURA 5 - Curvas de equilíbrio higroscópico do cacau, ajustadas pela equação de Chung-Pfost.

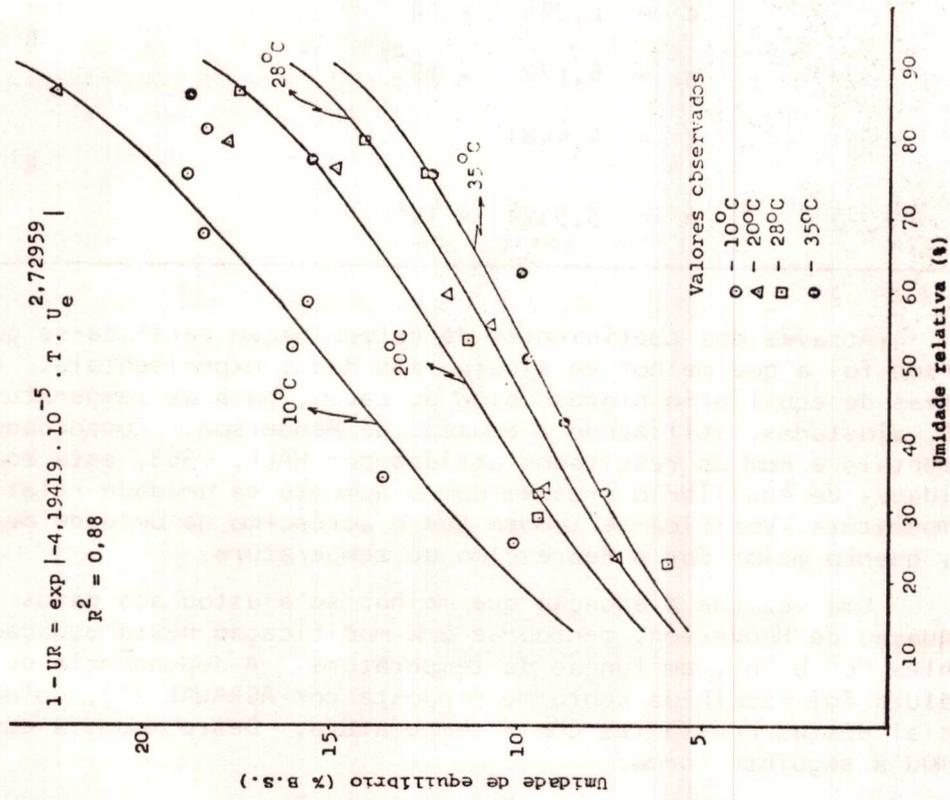


FIGURA 4 - Curvas de equilíbrio higroscópico do cacau, ajustadas pela equação de Henderson.

Foi feita então uma regressão não linear, método Gauss-Newton para as estimativas dos parâmetros P_1 , P_2 , P_3 e P_4 . Os valores para a iniciação do processo iterativo foram obtidos por regressão linear. Obtiveram-se, então, os valores destes parâmetros, conforme segue:

$$\begin{aligned}P_1 &= 1,15924 \times 10^{-5} \\P_2 &= 1,85121 \times 10^{-5} \\P_3 &= 4,00122 \times 10^{-5} \\P_4 &= 0,202932 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

O coeficiente de determinação obtido foi 0,87, inferior, ao contrário do que o autor esperava, ao obtido quando não se considerou a variação das constantes "c" e "n" com a temperatura.

Na figura 5, encontram-se as curvas de equilíbrio higroscópico do cacau, ajustadas aos dados experimentais pelo modelo de Chung-Pfost. Como as equações de Smith e Harkins-Jura não possuem, em sua forma original, a temperatura como parâmetro, torna-se impossível construir aquelas isotermas, utilizando os dados constantes do Quadro 5.

CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho foram as seguintes:

1. A umidade de equilíbrio higroscópico do cacau aumenta com o aumento da umidade relativa e diminuição da temperatura.
2. O acréscimo na umidade de equilíbrio é maior, quanto maior for o decréscimo de temperatura.
3. As constantes dos modelos de Henderson, Chung-Pfost, Harkins Jura e Smith variam com a temperatura.
4. Dos modelos testados, o de Henderson ajustou-se melhor aos dados experimentais, quando se colocou a umidade de equilíbrio como função da umidade relativa e da temperatura.
5. A modificação do modelo de Henderson proposta por AGRAWAL [s.d.], colocando-se os parâmetros "c" e "n" como função da temperatura, não melhorou o coeficiente de determinação, em relação à equação original.

LITERATURA CITADA

- AGRAWAL, K.K.; CLARY, B.L. & NELSON, G.L. Investigation into the theories of desorption isotherms for rough rice and peanuts. *Transaction of the ASAE*, p. 1-33, [s.d.]
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W. & HALL, C.W. *Drying cereal grains*. Westport, Conn., Avi, 1974. 265 p.
- DUSTAN, E.R.; CHUNG, D.S. & HODGES, T.O. Adsorption and desorption characteristics of grain sorghum. *Transaction fo the ASAE*, 16(4): 667-670, 1973.
- GHOSH, B.N. & SILVA, P. *Algumas observações sobre armazenagem de cacau no Brasil*, Revista Theobrima, CEPEC, Itabuna, Brasil 1972. vol. 2 p. 12.
- HALL, C.W. *Drying farm crops*. 5 ed. An Arbor, Mich., Edwards Brochers, 1966. - 336 p.
- HAYNES, B.C. *Vapor pressure determination of seed higroscopicity*, USDA Tech. Bull. Washington, D.C., Government Print office, jan. 1961.

- HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, 33(1): 29-32, jan. 1952.
- IGBEKA, J.C.; BLAISDELL, J.L.; HERUM, F.L. & HANDY, M.Y. Equilibrium moisture content of cassava and potato. *Transaction of the ASAE*, p. 1-23. dec. 1975.
- PINHEIRO FILHO, J.B. *An experimental study of the effect of intermittent drying of soybeans on quality and rate of drying*. West Lafayette, Ind. Purdue University, 1976. 176 p. (Tese PhD).
- ROCKLAND, L.B. A new treatment of higroscopic equilibria applications to Walnuts (*Juglans Regla*) and other foods *Journal of food Science*, 22(1): 604-628, - 1957.

LITERATURA CITADA