

Aplicação de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos na predição de isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó¹

Rosinelson S. PENA^{2,*}, Claudio C. RIBEIRO², José G. GRANDI³

RESUMO

Doze modelos matemáticos (seis bi-paramétricos e seis tri-paramétricos), amplamente utilizados na predição de isotermas, foram estudados, com o objetivo de prever isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido em "sprey dryer". As isotermas de adsorção de umidade do produto à 15° C, 25° C e 35° C, foram ajustadas por análise de regressão não-linear, usando o aplicativo STATGRAPHICS 5.1. Entre os modelos testados os que apresentaram melhores resultados nos ajustes foram as equações tri-paramétricas de GAB, BET modificada e Anderson, e as equações bi-paramétricas de Handerson e Oswin.

Palavras-chave: Atividade de água (a_w); umidade (m); modelos matemáticos.

SUMMARY

Application of biparametric and triparametric mathematic models on prediction of moisture adsorption isotherms of guarana (*Paullinia cupana*) powder. In this study, twelve mathematic models (six biparametrics and six triparametrics), applied in the prediction of isotherms, were studied on prediction of moisture adsorption isotherms of guarana (*Paullinia cupana*) powder obtained in spray dryer. The moisture adsorption isotherms of the product were fitted at 15° C, 25° C and 35° C, by nonlinear regression analysis, using the software STATGRAPHICS 5.1. The best results among studied models on prediction of moisture adsorption isotherms were GAB, modified BET and Anderson equations (triparametric), Handerson and Oswin equations (biparametric).

Keywords: Water activity (a_w); moisture (m); mathematic models.

1 – INTRODUÇÃO

Através da construção de isotermas de adsorção de umidade, pode-se resolver numerosos problemas de processamento e estocagem de alimentos e produtos alimentícios, entre os quais: predição do tempo de secagem, da vida de prateleira em uma determinada embalagem e dos requisitos básicos necessários para que se possa embalar um produto, e ainda a caracterização de um produto, no equilíbrio, quando o mesmo é constituído por componentes de atividades de água (a_w) diferentes.

A vantagem da utilização de modelos matemáticos na predição das isotermas de adsorção de umidade reside no fato de que com poucos pontos experimentais pode-se 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 o desenvolvimento de fungos (altas a_w) [14].

Numerosos são os modelos com capacidade de predizer uma isoterma, a maioria com equivalência entre si [4]. Compilações com os modelos matemáticos mais utilizados na predição de isotermas são apresentados por Chirife e Iglesias [6] e Del Valle [7].

As equações de dois parâmetros são as mais utilizadas por serem de fácil solução matemática, porém tem o inconveniente de, em geral, não se prestarem para predizer isotermas, em toda faixa de a_w (0,0-1,0) [5]. As equações de três ou mais parâmetros, quase sempre, dão melhores resultados na predição, porém apresentam o inconveniente de serem de mais difícil solução matemática, necessitando, algumas vezes, de programas computacionais complexos.

O objetivo deste trabalho é selecionar entre doze modelos matemáticos bi e tri-paramétricos, todos com aplicação confirmada na predição de isotermas do Tipo III [1, 2, 3, 9], típicas do produto estudado, os mais adequados na predição de isotermas de adsorção de umidade a 15° C, 25° C e 35° C do guaraná em pó, obtido em "spray dryer".

2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 – Matéria-prima

O guaraná em pó utilizado neste trabalho é produzido e comercializado por uma empresa de Belém (PA), e tem como composição principal: 1,87% de umidade, 55% de açúcares redutores totais, 24,5% de amido, 1,88% de proteínas e 0,68% de lipídios.

2.2 – Modelagem

Utilizou-se doze modelos matemáticos (seis bi-paramétricos na [Tabela 1](#) e seis tri-paramétricos na [Tabela 2](#)), existentes na literatura e com aplicação reconhecida na predição de isotermas típicas do produto estudado. Ajustou-se os pontos experimentais das isotermas a 15° C, 25° C e 35° C, por análise de regressão não-linear, com auxílio do aplicativo STATGRAPHICS 5.1.

TABELA 1. Modelos bi-paramétricos testados na predição das isotermas do guaraná em pó.

| Nome da Equação | Modelo | Referência |
|------------------|--|------------|
| Eq. de Kuhn | $M = -\frac{a}{\ln a_w} + b$ | (6) |
| Eq. de Handerson | $M = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right]^{\frac{1}{b}}$ | (6) |
| Eq. de Oswin | $M = a \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b$ | (6) |
| Eq. de Halsey | $M = \left[\frac{-a}{\ln a_w} \right]^{\frac{1}{b}}$ | (6) |
| Eq. de Smith | $M = a - b \cdot \ln(1 - a_w)$ | (6) |
| Eq. de Mizrahi | $a_w = \frac{a + M}{b + M}$ | (6) |

M = conteúdo de umidade (g H₂O/g de sólidos secos)
a_w = atividade de água
a, b = constantes características das equações de dois parâmetros

TABELA 2. Modelos tri-paramétricos testados na predição das isotermas do guaraná em pó.

| Nome da Equação | Modelo | Referência |
|--------------------------|---|------------|
| Eq. de GAB | $M = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot a_w}{[(1 - c \cdot a_w) \cdot (1 + (b - 1) \cdot c \cdot a_w)]}$ | (10) |
| Eq. de BET modificada | $M = \frac{a \cdot b \cdot a_w}{[(1 - c \cdot a_w) \cdot (1 + (b - c) \cdot a_w)]}$ | (8) |
| Eq. de Hailwood-Horrobin | $M = \frac{a_w}{(a + b \cdot a_w + c \cdot a_w^2)}$ | (6) |
| Eq. de Anderson | $M = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot a_w}{[1 + (b - 2) \cdot c \cdot a_w + (1 - b) \cdot c^2 \cdot a_w^2]}$ | (4) |
| Eq. de Anderson-Hall | $M = \frac{a \cdot b \cdot a_w}{[1 + (b - 2 \cdot c) \cdot a_w + (c^2 - b \cdot c) \cdot a_w^2]}$ | (4) |
| Eq. de Gascoyne-Pethig | $M = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot a_w}{[1 + (b - 2 \cdot c) \cdot a_w + (c - b) \cdot c^2 \cdot a_w^2]}$ | (4) |

M = conteúdo de umidade (g H₂O/g de sólidos secos)
a_w = atividade de água
a, b, c = constantes características das equações de três parâmetros

O método utilizado para a obtenção dos pontos experimentais ([Tabela 3](#)) foi uma modificação do método estático dos dessecadores com umidades relativas constantes, geradas por soluções saturadas ([Tabela 4](#)) [11, 12, 13].

TABELA 3. Valores das umidade de equilíbrio (% em base seca) para os diferentes níveis de atividade de água (a_w), nas diferentes temperaturas de trabalho.

| 15 °C | | 25 °C | | 35 °C | |
|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| A_w | Umidade(%)* | a_w | Umidade(%)* | A_w | Umidade(%)* |
| 0,08 | 0,79 | 0,07 | 0,51 | 0,07 | 0,38 |
| 0,11 | 0,97 | 0,11 | 0,82 | 0,11 | 0,62 |
| 0,24 | 1,91 | 0,23 | 1,92 | 0,23 | 1,42 |
| 0,33 | 4,23 | 0,33 | 4,55 | 0,32 | 3,43 |
| 0,45 | 8,10 | 0,43 | 7,40 | 0,41 | 5,34 |
| 0,58 | 11,43 | 0,57 | 10,21 | 0,57 | 9,04 |
| 0,75 | 21,02 | 0,75 | 20,53 | 0,75 | 19,68 |
| 0,88 | 38,60 | 0,87 | 35,60 | 0,84 | 34,62 |

* Os valores das umidades de equilíbrio representam médias de três determinações analíticas.

TABELA 4. Umidades relativas (UR) geradas pelas soluções saturadas utilizadas, nas diferentes temperaturas de trabalho [15].

| Soluções | Umidade Relativa (%) | | |
|--------------------------------------|----------------------|-------|-------|
| | 15 °C | 25 °C | 35 °C |
| NaOH | 8 | 7 | 7 |
| LiCl | 11 | 11 | 11 |
| CH ₃ COOK | 24 | 23 | 23 |
| MgCl ₂ .6H ₂ O | 33 | 33 | 32 |
| K ₂ CO ₃ | 45 | 43 | 41 |
| NaBr | 58 | 57 | 57 |
| NaCl | 75 | 75 | 75 |
| K ₂ CrO ₄ | 88 | 87 | 84 |

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das regressões para os modelos testados são representados na forma dos seus coeficientes de correlação (r) e desvios padrões (s) ([Tabela 5](#)).

TABELA 5. Coeficientes das regressões dos modelos matemáticos testados.

| | 15°C | | 25°C | | 35°C | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | r | s | r | S | r | s |
| Eq. De Kuhn | 0,9894 | 1,9146 | 0,9915 | 1,6111 | 0,9995 | 0,3417 |
| Eq. De Handerson | 0,9991 | 0,5450 | 0,9988 | 0,5834 | 0,9974 | 0,8363 |
| Eq. De Oswin | 0,9970 | 0,9377 | 0,9975 | 0,8046 | 0,9995 | 0,3716 |
| Eq. De Halsey | 0,9910 | 1,6838 | 0,9920 | 1,4986 | 0,9980 | 0,7496 |
| Eq. de Smith | 0,9925 | 1,6132 | 0,9925 | 1,4945 | 0,9783 | 2,5052 |
| Eq. de Mizrahi* | 0,9926 | 0,0351 | 0,9925 | 0,0353 | 0,9971 | 0,0217 |
| Eq. de GAB | 0,9991 | 0,5490 | 0,9991 | 0,5162 | 0,9995 | 0,3588 |
| Eq. de BET modificada | 0,9991 | 0,5490 | 0,9991 | 0,5162 | 0,9995 | 0,3588 |
| Eq. de Hailwood-Horrobin | 0,7624 | 6,3264 | 0,7550 | 6,0348 | 0,8176 | 5,4499 |
| Eq. de Anderson | 0,9991 | 0,5490 | 0,9990 | 0,5162 | 0,9995 | 0,3588 |
| Eq. de Anderson-Hall | 0,9849 | 0,7064 | 0,9984 | 0,6713 | 0,9993 | 0,4461 |
| Eq. de Gascoyne-Pethig | 0,9751 | 2,7631 | 0,9743 | 2,5280 | 0,9796 | 2,3098 |

*Para este modelo o desvio padrão se apresenta em unidades de atividade de água (a_w), para os demais em unidades de umidade (g H₂O/100 g b.s.).

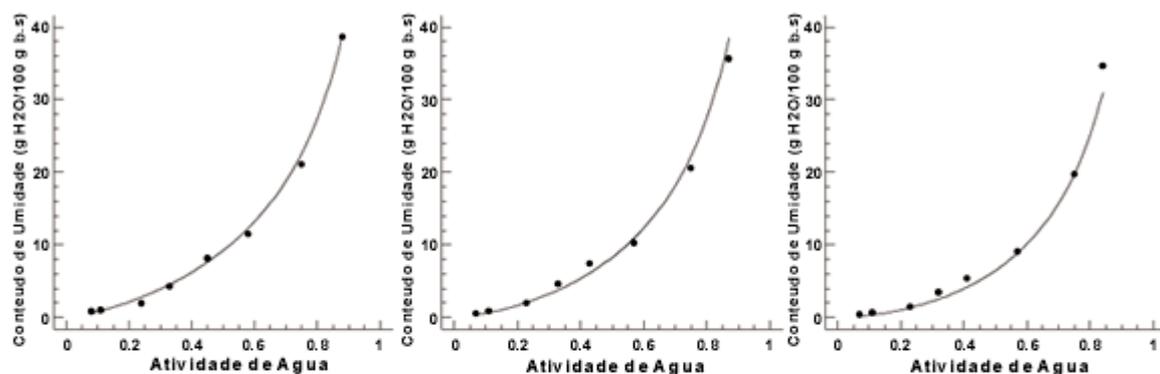
A partir dos valores de r e s pode-se constatar que entre os modelos de dois parâmetros testados, apresentam melhores resultados as equações de Handerson e Oswin. Já entre os modelos de três parâmetros, os que se apresentam melhores são as equações de GAB, BET modificada e Anderson, os quais apresentam, também, uma equivalência entre seus coeficientes de regressão.

A equivalência entre os coeficientes de regressão, observada entre as equações de GAB, BET modificada e Anderson, pode ser explicada pelo fato das três equações serem modificações simples da equação BET. Por ser o modelo de GAB o mais citado e testado entre os três, faremos referência ao mesmo para explicitar o comportamento dos demais.

Estes modelos que apresentaram melhores ajustes já foram testados para produtos com mesmas características do produto por nós estudado, obtendo excelentes ajustes na predição de suas isotermas de adsorção: Ajisegiri e Sopade [1], Boquet *et al.* [2], testaram com sucesso o modelo Handerson; Boquet *et al.* [2] e Lomauro *et al.* [9], obtiveram excelentes resultados com o modelo de Oswin; Lomauro *et al.* [9] comprovaram a aplicabilidade do modelo GAB e Boquet *et al.* [3], verificaram a aplicabilidade do modelo BET modificado.

Os pontos experimentais e as curvas ajustadas pelos modelos que apresentam os melhores resultados, estão na [Figura 1](#), e os erros relativos (ϵ) calculados pela [Equação 1](#), na [Tabela 6](#).

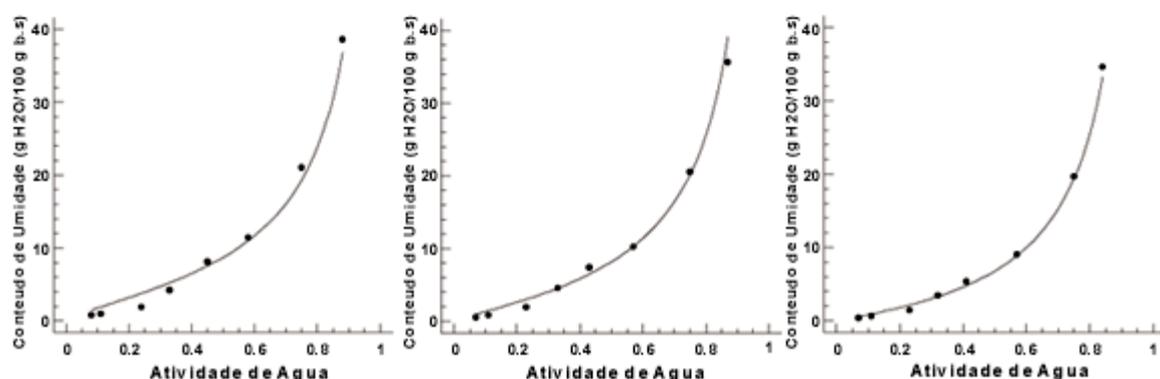
$$\epsilon = \frac{M_{predito} - M_{experimental}}{M_{predito}} \quad (1)$$



a. Isotherma de adsorção a 15°C.

b. Isotherma de adsorção a 25°C.

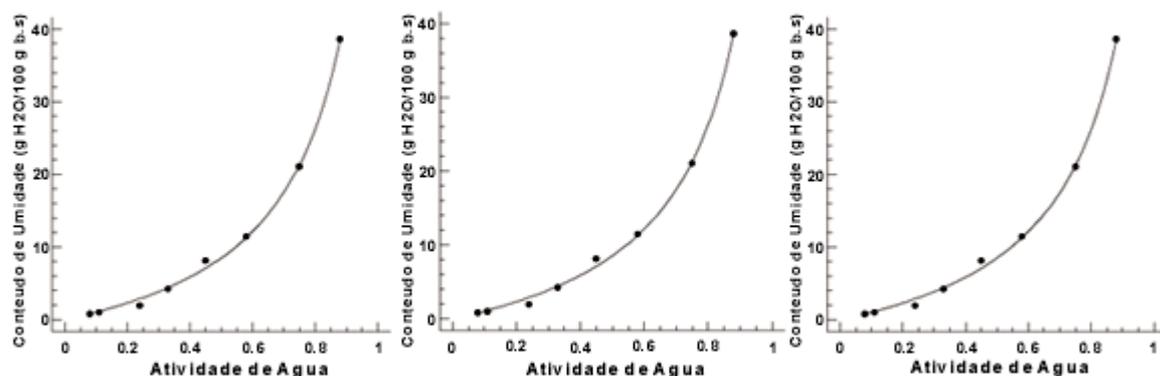
c. Isotherma de adsorção a 35°C.



d. Isotherma de adsorção a 15°C.

e. Isotherma de adsorção a 25°C.

f. Isotherma de adsorção a 35°C.



g. Isotherma de adsorção a 15°C.

h. Isotherma de adsorção a 25°C.

i. Isotherma de adsorção a 35°C.

FIGURA 1. Isotermas de adsorção de umidade a 15°C, 25°C e 35°C do Guaraná em pó, utilizando as equações de Handerson (a, b, c), Oswin (d, e, f) e GAB (g, h, i). Valores experimentais (pontos) e preditos (linhas).

TABELA 6. Erros relativos calculados pela Equação 1.

| Ponto* | Erros relativos | | | | | | | | |
|--------|----------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|----------------|-------|-------|
| | Equação de Handerson | | | Equação de Oswin | | | Equação de GAB | | |
| | 15°C | 25°C | 35°C | 15°C | 25°C | 35°C | 15°C | 25°C | 35°C |
| 1 | 0,36 | 0,19 | 0,60 | -0,71 | -1,21 | -0,41 | -0,04 | -0,40 | -0,46 |
| 2 | 0,18 | 0,06 | 0,46 | -0,82 | -1,02 | -0,41 | -0,20 | -0,42 | -0,45 |
| 3 | -0,30 | -0,19 | 0,09 | -0,89 | -0,70 | -0,46 | -0,52 | -0,42 | -0,50 |
| 4 | 0,03 | 0,12 | 0,27 | -0,19 | -0,06 | 0,05 | -0,05 | 0,04 | 0,04 |
| 5 | 0,13 | 0,15 | 0,21 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,10 |
| 6 | -0,01 | -0,06 | -0,02 | 0,04 | -0,01 | 0,01 | 0,01 | -0,04 | 0,01 |
| 7 | -0,03 | -0,03 | -0,08 | 0,06 | 0,05 | -0,01 | -0,01 | 0,00 | -0,01 |
| 8 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | -0,01 | -0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

* Valores crescentes de atividade de água (a_w)

Os modelos tri-paramétricos de GAB, BET modificada e Anderson ($r = 0,9992$, $s = 0,4747$), apresentam melhores resultados na predição das isotermas do produto estudado, comparados com os modelos bi-paramétricos de Handerson ($r = 0,9984$, $s = 0,6549$) e Oswin ($r = 0,9980$, $s = 0,7046$). Estes resultados estão de acordo com Lomauro *et al.* [9] e Pena *et al.* [11, 12, 13].

Os valores dos parâmetros determinados para os modelos que apresentaram os melhores resultados na predição das isotermas de adsorção de umidade do produto estudado são apresentados no [Tabela 7](#). Neste trabalho não foi estudado o efeito da temperatura nos parâmetros dos modelos testados.

TABELA 7. Parâmetros de ajuste dos modelos, em diferentes temperaturas.

| Modelos | 15 °C | | | 25 °C | | | 35 °C | | |
|----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | a | B | c | a | b | c | a | b | c |
| GAB | 10,321 | 1,036 | 0,895 | 9,338 | 1,141 | 0,905 | 6,227 | 1,189 | 1,005 |
| BET modificado | 10,325 | 1,036 | 0,895 | 9,340 | 1,033 | 0,905 | 6,228 | 1,195 | 1,005 |
| Anderson | 10,323 | 1,036 | 0,895 | 9,339 | 1,141 | 0,905 | 6,228 | 1,189 | 1,005 |
| Handerson | 0,139 | 0,748 | - | 0,141 | 0,750 | - | 0,224 | 0,597 | - |
| Oswin | 8,634 | 0,758 | - | 8,316 | 0,772 | - | 6,793 | 0,981 | - |

4 – CONCLUSÕES

Entre os modelos testados, os que apresentaram melhores resultados na predição das isotermas de adsorção do produto estudado foram as equações de Handerson e Oswin (bi-paramétricos) e de GAB, BET modificada e Anderson (tri-paramétricos).

Os modelos de GAB, BET modificada e Anderson apresentaram uma equivalência entre seus coeficientes de regressão. Esta equivalência pode ser explicada por serem os três modelos modificações simples da equação BET.

Os modelos tri-paramétricos de GAB, BET modificada e Anderson, facilmente ajustáveis por regressão não-linear, apresentaram melhores resultados na predição das isotermas de adsorção do produto, quando comparados com os modelos bi-paramétricos de Handerson e Oswin. Pelos referidos motivos sugere-se que as equações de GAB, BET modificada e Anderson sejam utilizadas na predição das isotermas de adsorção do guaraná em pó.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AJISEGIRI, E.S.; SOPADE, P.A. Moisture sorption isotherms of Nigerian Millet at varying temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 12, p. 283-292, 1990. [[Links](#)]
- [2] BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods II. Evaluation of various two-parameter models. **Journal of Food Technology**, v. 13, p. 319-327, 1978. [[Links](#)]
- [3] BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods III. Evaluation of various three-parameter models. **Journal of Food Technology**, v. 14, p. 527-534, 1979. [[Links](#)]
- [4] BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. On the equivalence of isotherm equations. **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 345-349, 1980. [[Links](#)]
- [5] CAURIE, M. Derivation of full range moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; STEWART, G.F. **Water activity: influences on food quality**. New York: Academic Press, 1981. p. 63-87. [[Links](#)]
- [6] CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. **Journal of Food Technology**, v. 13, p. 159-174, 1978. [[Links](#)]
- [7] DEL VALLE, F.R. Efecto de la actividad del agua sobre la conservación de la calidad de los alimentos. In: SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. 4. Campinas, 1982. **Anais**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1982. [[Links](#)]
- [8] JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, n. 4, p. 811-127, 1990. [[Links](#)]
- [9] LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985. [[Links](#)]
- [10] MAROULIS, Z.B.; TSAMI, E.; ARINOS-KOURIS, D.; *et al.* Application of the GAB model to the sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**, 1988. [[Links](#)]
- [11] PENA, R.S.; RIBEIRO, C.C.; GRANDI, J.G. Levantamento de isoterma de adsorção de umidade a 25°C, do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido por atomização em "spray drier". CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10. São Paulo, 1994. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 1994, v. 2, p. 1383-1388. [[Links](#)]

[12] PENA, R.S.; RIBEIRO, C.C.; GRANDI, J.G. Levantamento de isoterma de adsorção de umidade a 35°C, do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido por atomização em "spray drier". CONGRESSO DE ENGENHARIA MECÂNICA NORTE-NORDESTE (IIICEN/NNE), 3. Belém, 1994. **Anais**. Belém: Associação Brasileira de Engenharia Mecânica, 1994, v. 1, p. 110-113. [[Links](#)]

[13] PENA, R.S.; RIBEIRO, C.C.; GRANDI, J.G. Levantamento de isoterma de adsorção de umidade a 15°C, do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó, obtido por atomização em "spray drier". **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 44, n. 1, p. 1-6, 1995. [[Links](#)]

[14] 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. [[Links](#)]

[15] ROCKLAND, L.B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° C and 40° C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, sep., 1960. [[Links](#)]

¹ Recebido para publicação em 20/05/97. Aceito para publicação em 15/10/99.

² Docentes do DEQ/UFPA – Campus Universitário do Guamá – 66075-900 – Belém (PA) – TeleFax (091) 211-1608.

³ Docente do DEQ/EPUSP – Cidade Universitária – 05508-900 – São Paulo.

* A quem a correspondência deve ser enviada.

SBCTA

Av. Brasil, 2880
Caixa Postal 271
13001-970 Campinas SP - Brazil
Tel.: +55 19 3241.5793
Tel./Fax.: +55 19 3241.0527

 e-Mail

revista@sbcta.org.br