



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

JULIANA RODRIGUES DO CARMO

**EFEITO DA TEMPERATURA E DA GRANULOMETRIA NO COMPORTAMENTO  
HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE TAPIOCA**

BELÉM

2018



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

JULIANA RODRIGUES DO CARMO

**EFEITO DA TEMPERATURA E DA GRANULOMETRIA NO COMPORTAMENTO  
HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE TAPIOCA**

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

**Orientador:** Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

BELÉM

2018

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistemas de Biblioteca da UFPA**

---

Carmo, Juliana Rodrigues do, 1994-  
Efeito da temperatura e da granulometria no  
comportamento higroscópico da farinha de tapioca/ Juliana  
Rodrigues do Carmo.- 2018.

Orientador: Rosinelson da Silva Pena

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará.  
Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém, 2018.

1. Engenharia química 2. Mandioca - Processamento 3.  
Processos químicos 4. Adsorção I. Título

CDD 23.ed.660.2

JULIANA RODRIGUES DO CARMO

**EFEITO DA TEMPERATURA E DA GRANULOMETRIA NO COMPORTAMENTO  
HIGROSCÓPICO DA FARINHA DE TAPIOCA**

Data de Avaliação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Renan Campos Chisté  
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Membro Suplente)

---

Profa. Dra. Cristiane Marial Leal Costa  
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Suplente)

*A Deus, Rosa e João do Carmo, Jamille e Felipe Araújo, Luiz Clóvis dos Santos e Rosinelson Pena, por toda ajuda que foge da minha capacidade de compreensão, dedico.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço aos meus pais, João e Rosa, por me concederem há anos o seu amor e me proporcionarem todos os dias uma vida inserida em um ambiente seguro e tranquilo para viver. Agradeço pelas belíssimas lições de Fé, simplicidade, humildade e generosidade que, humanamente, têm feito toda a diferença na minha formação como pessoa. É difícil assim, mensurar toda a minha gratidão;*

*À minha irmã, Jamille, que é o meu presente gracioso do Criador, cuja companhia me revela o poder restaurador que tem a união de irmãos. Agradeço por ser a minha inspiração pelo amor ao que faz e por me assegurar o seu amor independente de onde quer que Deus nos leve;*

*Ao meu cunhado, Felipe, que trouxe ainda mais felicidade a nossa família; por ser um dos meus maiores exemplos de servir ao próximo, o que julgo ser um dom divino. Agradeço pela companhia e pelo vínculo de irmãos de coração que nos une;*

*Ao meu grande amigo e professor, Luiz Clóvis, cujas palavras de incentivo sempre foram maiores do que a minha capacidade de enxergar o que viria pela frente; por nunca desistir de acreditar em seus alunos e pela liberdade com que nos deixou escolher a nossa vocação;*

*Ao meu orientador, Rosinelson, que foi um presente divino. Agradeço pelas incontáveis orientações, conselhos e amizade; pelo seu olhar crítico que sempre enalteceu todos os trabalhos que fizemos; sobretudo, agradeço pela disponibilidade que tem, por compartilhar sem reservas o seu conhecimento e por se tornar tão admirável devido ao caráter iluminado por Deus;*

*A todos os professores que contribuem para a formação desta história;*

*Aos amigos mais chegados pela lealdade e aos mais recentes, pelas experiências compartilhadas. Em especial, agradeço ao Wendel e à Adriane pela amizade e ajuda nos cálculos integrais desta pesquisa;*

*Aos colegas de laboratório, cuja convivência me fez amadurecer e entender que o respeito é fundamental para se viver bem; em especial, agradeço ao Diego e à Telma que me orientaram nas primeiras análises (ainda na graduação), das quais eu nunca me esquecerei;*

*Aos colegas da Engenharia Química pelo auxílio nas análises;*

*À banca que gentilmente esteve presente nas etapas anteriores e pelas valiosas contribuições. Agradeço à prof<sup>a</sup> Alessandra, pelos anos de rico aprendizado, pela ajuda em etapas importantes da academia e, sobretudo, pelo carinho; ao prof. Renan, pelas oportunidades de trabalho, pelo conhecimento compartilhado e pelos favores em tempo oportuno; ao prof. Lênio, pelo auxílio e orientações propícias nas análises estatísticas e pela receptividade às dúvidas e entrega das versões; à prof<sup>a</sup> Cristiane, pelo direcionamento na primeira defesa e por estar sempre à disposição;*

*Ao “seu Mário”, cujo jeito sincero é um porto seguro para as análises que são fundamentais; pelo seu “sim” peculiar e pela amizade construída. Sobretudo, agradeço pela generosidade em tempo e fora de tempo;*

*À Hadriane pela ajuda em questões burocráticas durante o mestrado e pelo serviço a todos que precisam;*

*À CAPES pela concessão da bolsa;*

*Ao Programa (PPGCTA) e à UFPA pela estrutura para o desenvolvimento da pesquisa.*

*Por fim, agradeço a Deus, presente em tudo e em todos; por Seu amor que me satisfaz, por me fazer plenamente feliz e por nunca me negar o Seu amor.*

*A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável”.*

*(Galileu Galilei)*

## RESUMO

A farinha de tapioca é um alimento produzido artesanalmente em duas localidades do Estado do Pará: o Baixo Amazonas (município de Santarém) e a Zona Bragantina (município de Santa Izabel). Há diferenças no processamento das farinhas e por conta disso, as mesmas apresentam composição e especialmente granulometria distintas. O estudo avaliou a composição de seis farinhas, sendo três de cada localidade, no qual foi observada diferença significativa ( $p \leq 0,05$ ) entre todas farinhas para a maioria dos parâmetros avaliados. As farinhas apresentaram baixos teores de lipídios (0,14-0,38%) e proteínas (0,18-0,36%), no entanto, elevados teores de amido (75,30-82,77%). O diâmetro médio para as farinhas de Santa Izabel (3,15-4,46 mm) foi superior, quando comparado com as farinhas de Santarém (2,41-2,79 mm). Com base na distribuição granulométrica, foram escolhidas duas farinhas, uma de cada localidade, para realizar o estudo da influência da temperatura e da granulometria no comportamento higroscópico do produto. Foram construídas isotermas de sorção de umidade a 25, 35, 45 e 55°C, as quais apresentaram comportamento tipo II (sigmoidal). A umidade de equilíbrio das farinhas diminuiu com o aumento da temperatura, sendo este efeito mais representativo para a farinha de Santa Izabel. Foram observadas histereses entre as isotermas de adsorção e dessorção dos produtos, cuja magnitude diminuiu com o aumento da temperatura. Os dados de sorção indicaram que a farinha de Santa Izabel estará estável microbiologicamente até 12,8% de umidade e a farinha de Santarém, até 11,0% de umidade. As isotermas mostraram que a umidade relativa do ambiente para armazenagem adequada do produto não deve ser superior a 70%. O modelo matemático de Oswin modificado apresentou bom desempenho na predição das isotermas de sorção das farinhas. Em relação às propriedades termodinâmicas de sorção das farinhas, a variação do calor isostérico, do calor isostérico líquido e da entropia diferencial, em função da umidade, para os processos de adsorção e dessorção, apresentou um comportamento exponencial, cuja diferença diminuiu até tornar-se insignificante, em umidade superior a 30 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. A energia livre de Gibbs apresentou valores positivos, revelando a não-espontaneidade do processo até 55°C. A teoria da compensação entalpia-entropia mostrou que os processos de sorção das farinhas são entálpicos. Foi observado um decréscimo na entalpia e na entropia integral líquida das farinhas, com o aumento da umidade. De maneira geral, observou-se que os valores das propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais foram de menor ordem de grandeza para a farinha Santarém, devido a menor área superficial deste produto em relação à farinha de Santa Izabel.

**Palavras-chave:** produto amiláceo, processamento, higroscopicidade, modelagem matemática, propriedades termodinâmicas.



## ABSTRACT

Tapioca flour is a handmade food produced in two localities of the State of Pará: the Lower Amazon (municipality of Santarém) and the Bragantina Zone (municipality of Santa Izabel). There are differences in the processing of the flours and for this reason, they present different compositions and, mainly, different particle sizes. The study evaluated the composition of six flours, three from each locality, in which a significant difference ( $p \leq 0.05$ ) was observed among all flours for most of the evaluated parameters. The flours presented low levels of lipids (0.14-0.38%) and proteins (0.18-0.36%), however, high levels of starch (75.30-82.77%). The Santa Izabel's flours mean diameter (3.15-4.46 mm) was higher than Santarém's flours (2.41-2.79 mm). Based on the granulometric distribution, two tapioca flours were chosen, one from each locality, in order to carry out the study of influence of the temperature and granulometry on the product's hygroscopic behavior. Sorption isotherms were made at 25, 35, 45 and 55 °C and the curves showed type II behavior (sigmoidal). The flour's equilibrium moisture content decreased with increasing temperature, and this effect was more representative for Santa Izabel's flour. Hysteresis were observed among the adsorption and desorption isotherms of the products, whose magnitude decreased with increasing temperature. The sorption data indicated that the Santa Izabel's flour will be microbiologically stable up to 9.3% moisture and the Santarém's flour, up to 9.6% moisture. The isotherms showed that the environment's relative humidity for appropriate storage of the product can not be higher than 70%. The modified Oswin mathematical model presented good performance on predicting the flours' sorption data. With respect to sorption thermodynamic properties of the flours, the variation of the isosteric heat, the net isosteric heat and the differential entropy, as function of the moisture content, for the adsorption and desorption processes, showed an exponential tendency, whose difference decreased until becoming insignificant when the moisture content was higher than 30 g H<sub>2</sub>O/100 g d.b. The Gibbs free energy presented positive values, showing the non-spontaneity of the process up to 55 °C. The enthalpy-entropy compensation theory indicated that the sorption processes are enthalpics. A decrease in the net integral enthalpy and entropy of the flours with increasing moisture content. In general, the values of the differential and integral thermodynamic properties were lower for the Santarém's flour, due to its smaller surface area than for Santa Izabel's flour.

**Keywords:** starchy product, processing, hygroscopicity, mathematical modeling, thermodynamic properties

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b). .....	17
<b>Figura 2.</b> Possibilidades de uso para a fécula de mandioca.....	17
<b>Figura 3.</b> Fluxograma de obtenção da farinha de tapioca.....	20
<b>Figura 4.</b> Distribuição granulométrica das amostras de farinha de tapioca.....	38
<b>Figura 5.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca .....	42
<b>Figura 6.</b> Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção de umidade das farinhas de tapioca.....	44
<b>Figura 7.</b> Isotermas de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca. Valores experimentais e preditos pelo modelo de Oswin modificado (linha). .....	49
<b>Figura 8.</b> Calor isostérico líquido de sorção e calor isostérico de sorção das farinhas de tapioca.....	52
<b>Figura 9.</b> Calor isostérico, em função da umidade de equilíbrio para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca.....	53
<b>Figura 10.</b> Entropia diferencial para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca. ....	53
<b>Figura 11.</b> Energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dessorção de umidade das farinhas de tapioca. ....	55
<b>Figura 12.</b> Relação entalpia-entropia para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca.....	56
<b>Figura 13.</b> <i>Spreading pressure</i> para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca. ....	59
<b>Figura 14.</b> Entalpia integral líquida e entropia integral líquida das farinhas de tapioca .....	61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Modelos matemáticos usados na predição das isotermas de sorção.....	31
<b>Tabela 2.</b> Composição e parâmetros físico-químicos das farinhas de tapioca. ....	36
<b>Tabela 3.</b> Distribuição granulométrica das farinhas de tapioca.....	38
<b>Tabela 4.</b> Dados de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca, em diferentes temperaturas.....	40
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros da modelagem matemática da equação de BET linearizada aos dados de sorção de umidade das farinhas de tapioca em diferentes temperaturas. ....	46
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros da modelagem matemática dos modelos de sorção aos dados de sorção de umidade das farinhas de tapioca. ....	48
<b>Tabela 7.</b> Calor isostérico líquido, calor isostérico e entropia diferencial para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca.....	51
<b>Tabela 8.</b> Energia livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca em diferentes temperaturas. ....	54
<b>Tabela 9.</b> <i>Spreading pressure</i> para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca, nas diferentes temperaturas.....	58
<b>Tabela 10.</b> Entalpia e entropia integral líquida para o processo de sorção de umidade das farinhas de tapioca.....	60

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 GERAL.....	14
2.2 ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
3.1 MANDIOCA .....	15
3.2 FÉCULA DE MANDIOCA .....	16
3.3 FARINHA DE TAPIOCA.....	18
3.4 UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS .....	21
3.5 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE.....	22
3.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SORÇÃO DE UMIDADE.....	22
3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DE ÁGUA.....	23
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 MATERIAL .....	26
4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	26
<b>4.2.1 Amostragem</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2.2 Análises</b> .....	<b>26</b>
4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS.....	28
4.4 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	29
4.5 DETERMINAÇÃO DA MONOCAMADA .....	29
4.6 PREDIÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO .....	30
4.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	31
<b>4.7.1 Calor isostérico de sorção</b> .....	<b>31</b>
<b>4.7.2 Entropia diferencial e energia livre de Gibbs</b> .....	<b>32</b>
<b>4.7.3 Avaliação da teoria da compensação entalpia-entropia</b> .....	<b>32</b>
<b>4.7.4 Entalpia integral líquida</b> .....	<b>33</b>
<b>4.7.5 Entropia integral líquida</b> .....	<b>33</b>
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS.....	35
5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS.....	37
5.3 AVALIAÇÃO HIGROSCÓPICA DA FARINHA .....	39
<b>5.3.1 Obtenção das isotermas de sorção</b> .....	<b>39</b>
<b>5.3.2 Umidade da monocamada</b> .....	<b>46</b>
<b>5.3.3 Predição das isotermas de sorção</b> .....	<b>47</b>
<b>5.3.4 Propriedades termodinâmicas da sorção de umidade</b> .....	<b>50</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura de alta importância social, amplamente cultivada em áreas tropicais e subtropicais. É considerada a principal fonte de carboidratos para quase um bilhão de pessoas, em mais de 100 países, e proporciona até um terço das calorias diárias. A África é o maior centro de produção desta cultura (SILVA; OLIVEIRA; HADDAD, 2011; UKPABI et al., 2014).

Dados da FAO (Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação) mostram que a mandioca tem forte presença na África-Subsariana, Ásia e América Latina/Caribe. Esta matéria-prima tem um enorme potencial de aproveitamento, embora dados do ano de 2011 apontem que o rendimento médio da mandioca foi de apenas 10,8; 19,6 e 12,88 (ton/ha) nestas regiões, respectivamente, em relação ao que pode ser obtido em condições ótimas (FAO, 2013).

A mandioca é uma das culturas mais tolerantes à seca e pode ser cultivada em solos marginais, gerando rendimentos consideráveis em solos onde outras culturas não crescem bem (ADEBOWALE; SANNI; ONITILLO, 2008). Além de ser um alimento básico para humanos, a mandioca tem um excelente potencial para a alimentação animal, e para as indústrias: têxteis, de madeira, papel, cerveja, química e farmacêutica (IITA, 2007).

Embora a mandioca apresente uma grande diversidade de uso, uma restrição para a sua utilização é que a cultura deteriora rapidamente, por apresentar elevado teor de água e baixa acidez (WENHAM, 2005). A raiz da mandioca tem uma vida útil de 24 a 72 horas pós-colheita, o que exige que as raízes frescas sejam transformadas em uma forma mais estável dentro deste prazo, para prevenir ou reduzir perdas. Neste contexto, um dos produtos da mandioca é a farinha de tapioca (REILLY, et al., 2003; ADEBOWALE; SANNI; ONITILLO, 2008).

A farinha de tapioca é um alimento produzido, na maioria dos casos de maneira artesanal, a partir da fécula de mandioca purificada (CHISTÉ et al., 2012). O produto é muito consumido na Região Amazônica, na forma de mingaus, roscas, bolos, pudins, sorvetes e como acompanhamento da bebida regional açaí (SILVA et al., 2013b). A farinha de tapioca, entretanto, apresenta peculiaridades inerentes às condições do processo utilizado em seu beneficiamento, e é comumente comercializada em mercados e feiras livres locais (CEREDA; VILPOUX, 2003).

A necessidade de avaliar o comportamento higroscópico da farinha de tapioca advém do fato de ser este um produto seco, com diferentes propriedades morfológicas e funcionais,

quando comparada com outros produtos derivados da mandioca (CHISTÉ et al., 2012). Este estudo é realizado a partir das isotermas de adsorção e dessorção de umidade do produto, e fornece informações importantes para o desenvolvimento e otimização de processos, bem como permite estimar a estabilidade do produto durante o acondicionamento e o armazenamento (JAMALI et al., 2006). O estudo se baseia na capacidade do produto em reter ou liberar água para o meio que o circunda, quando é mantido em atmosferas com umidade relativa e temperatura constantes (MEDEIROS et al., 2006).

A influência da temperatura na sorção de umidade de um produto está associada aos efeitos que a mesma causa na mobilidade das moléculas de água e no equilíbrio entre as fases vapor e sorvida. Um aumento na temperatura do sistema, a uma atividade de água ( $a_w$ ) constante, promove a diminuição da quantidade de água sorvida no equilíbrio. Por sua vez, em um nível de umidade constante, a  $a_w$  do produto aumenta com a temperatura (LABUZA; ALTUNAKAR, 2007). Desta forma, a aplicação dos princípios termodinâmicos aos dados de sorção de umidade permite obter informações sobre as propriedades da água, a microestrutura, fenômenos físicos na superfície dos alimentos e parâmetros cinéticos de sorção (KAYA; KAHYAOGU, 2005).

A literatura apresenta estudos com isotermas de sorção de umidade para farinhas de mandioca dos tipos seca e d'água (CHISTÉ et al., 2015), bem como para a farinha de tapioca (CHISTÉ et al., 2012), porém apenas para a temperatura de 25°C. Por sua vez, trabalhos envolvendo a obtenção de isotermas de sorção de umidade em diferentes condições de temperaturas, para produtos derivados da mandioca, são escassos na literatura científica. Adicionalmente, são também escassos estudos que relacionam o efeito da granulometria sobre o comportamento higroscópico desses produtos. Neste contexto, o presente trabalho é de importante relevância, pois disponibiliza dados importantes sobre condições de processamento e armazenamento para a farinha de tapioca.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

Avaliar o efeito do tamanho da partícula e de diferentes temperaturas de armazenamento, sobre o comportamento higroscópico da farinha de tapioca, visando estabelecer condições de processamento e armazenamento para o produto.

### **2.2 ESPECÍFICOS**

- Realizar a caracterização físico-química de dois tipos de farinhas de tapioca comerciais, que apresentam diferenças nos processos de obtenção;
- Realizar a análise granulométrica dos dois tipos de farinha de tapioca;
- Construir as isotermas de adsorção e dessorção de umidade para os dois tipos de farinha de tapioca nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C;
- Avaliar o ajuste de modelos matemáticos aos dados de sorção de umidade da farinha de tapioca;
- Determinar as propriedades termodinâmicas envolvidas no processo de sorção de umidade da farinha de tapioca;
- Estabelecer as condições de armazenamento para a farinha de tapioca, a partir do comportamento higroscópico do produto.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. Constitui um dos vegetais mais cultivados no mundo, especialmente nos trópicos e se destaca como uma das principais culturas do Brasil. A mandioca é utilizada na alimentação humana e animal, e para a obtenção da fécula, que é uma das formas mais amplas de aproveitamento desta raiz (BELEIA; BUTARELO; SILVA, 2006; SOUZA et al., 2008; NWOKOCHA et al., 2009; FRANCK et al., 2011).

O continente africano é o maior produtor de mandioca, onde a maior parte produzida é proveniente principalmente da Nigéria. O Brasil está em segundo lugar nesse *ranking*, onde os estados do Pará, Bahia, Paraná, Rio Grande do Sul, São Paulo, Maranhão, Acre, Amazonas e Mato Grosso do Sul são os maiores produtores. Uma estimativa da produção de mandioca em 2016 alcançou 23,7 milhões de toneladas, com um aumento de 4,2% em relação a 2015. Esta produção deve crescer 11,8% na Região Norte, com destaques para o Pará (+3,1%), o Amazonas (+100,0%), o Amapá (+5,2%), o Acre (+3,1%) e Roraima (+0,9%). Já na Região Nordeste o aumento deve ser de 9,0%, com destaques para o Piauí (+59,2%), o Ceará (+70,4%), a Paraíba (+22,7%) e a Bahia (+13,0%) (CONAB, 2016; IBGE, 2016).

Segundo Montagnac, Davis e Tanumihardjo (2009), a composição da raiz da mandioca pode variar de 45,9 a 85,3% de umidade; 25,3 a 35,7% de amido; 0,3 a 3,5% de proteínas; 0,03 a 0,5% de lipídios; 0,1 a 3,7% de fibras e 0,4 a 1,7% de cinzas. Alguns estudos têm mostrado que esta composição varia em função de fatores como: condições edafoclimáticas da região em que a planta se desenvolve, variedade, teor de nitrogênio no solo, clima, idade da planta, altura e frequência de poda (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2005; FERREIRA FILHO et al., 2013).

O ciclo de produção da mandioca depende da variedade e dura de 6 a 36 meses. Ela é cultivada para o comércio por um período de 12 a 18 meses, enquanto o tempo de cultivo para consumo próprio dos produtores é de 8 a 10 meses. A faixa de temperatura ideal para o cultivo da mandioca é de 20°C a 27°C, mas ela pode desenvolver bem entre 16°C e 38°C. A faixa adequada de precipitação pluviométrica para o cultivo da mandioca é de 1.000 e 1.500 mm/ano, porém pode haver produção em locais com índices de até 4.000 mm/ano e também em regiões semiáridas (500 a 700 mm/ano) (FUKUDA et al., 2006).

Devido ao alto valor energético, a mandioca e seus derivados desempenham um importante papel na dieta alimentar dos brasileiros, principalmente das pessoas de baixa



renda. Além da farinha de mesa, principal produto produzido no Pará, a mandioca possibilita o aproveitamento de outros subprodutos utilizados na região, como a fécula que é utilizada na obtenção da farinha de tapioca; as folhas que são a base para a produção da maniçoba, um prato da culinária regional; e o tucupi (líquido obtido no processo de prensagem da massa da mandioca de polpa amarela) que é utilizado no preparo de iguarias como o pato no tucupi e o tacacá (OLIVEIRA; MORAES 2009; ALVES; MODESTO JÚNIOR, 2012).

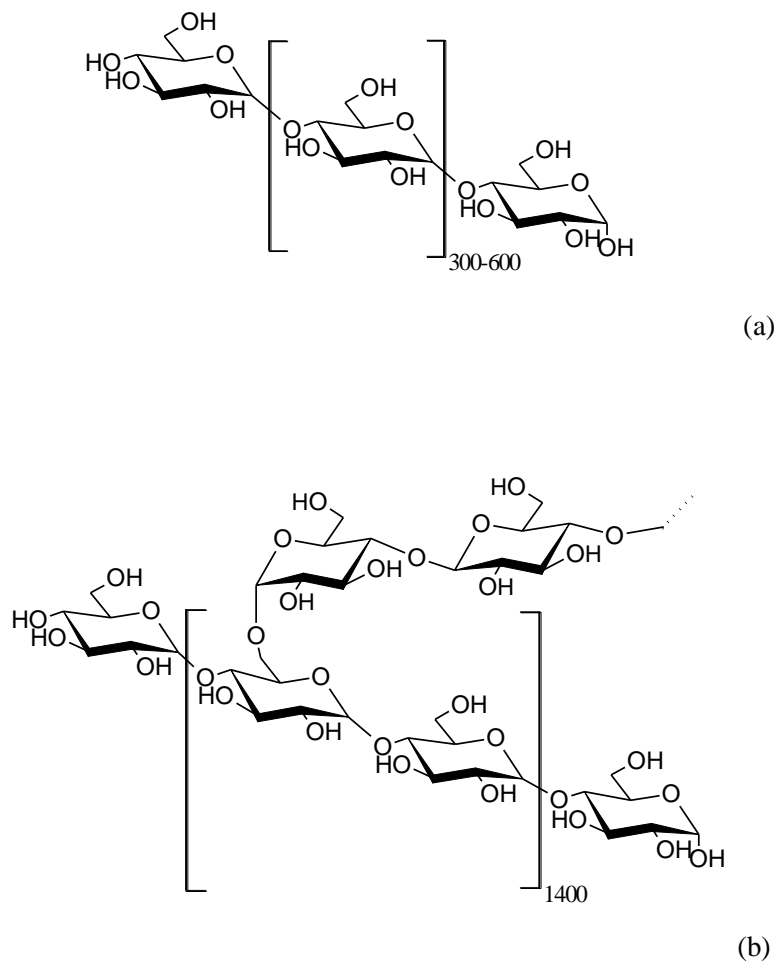
A característica da mandioca de acumular amido em suas raízes tuberosas lhe confere a capacidade de tolerar a seca e permite uma grande flexibilidade quanto à época de colheita. Dessa forma, os agricultores podem arrancar as raízes quando os preços são mais compensadores, ou, ainda, “estocar” o produto no próprio solo, a fim de utilizá-lo nos períodos de seca, no Nordeste e de geadas, no Sul do Brasil (SILVA et al., 2011).

Apesar do potencial alimentício, a mandioca deteriora mais rapidamente do que raízes tuberosas, como a batata-doce e a cenoura, em condições de temperatura ambiente e umidades relativas elevadas (PADMAJA; BALAGOPAL; POTTY, 1982). Portanto, o melhor aproveitamento da mandioca depende do emprego de tecnologias apropriadas de preservação, principalmente aquelas que reduzem a atividade de água ( $a_w$ ), pois a redução da  $a_w$  limita o desenvolvimento microbiano e, conseqüentemente, evita a deterioração do produto (DIAS; LEONEL, 2006).

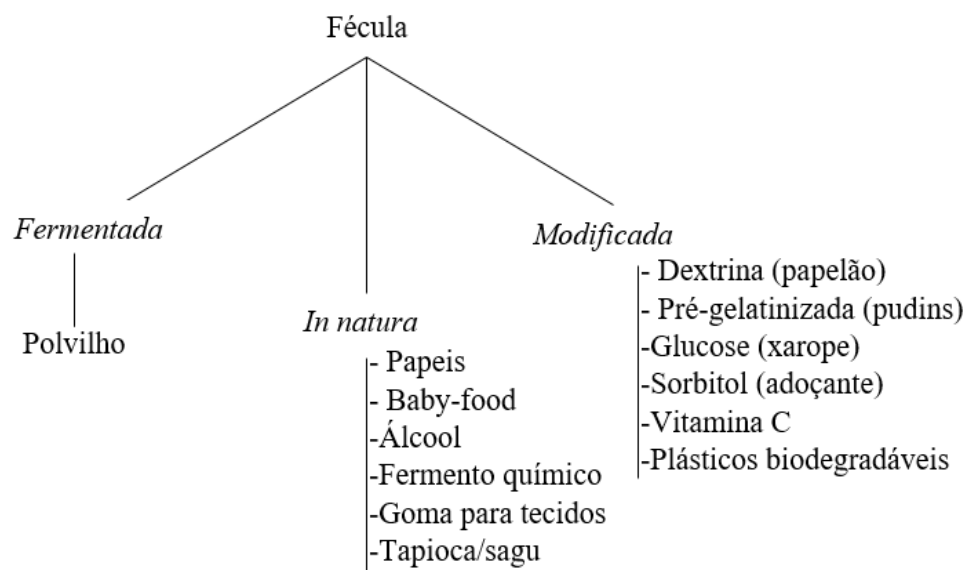
### 3.2 FÉCULA DE MANDIOCA

As normas técnicas da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, para produtos amiláceos no Brasil, classificam os produtos em amidos e féculas (BRASIL, 1978). Amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas das plantas, enquanto a fécula é o produto obtido das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). A fécula de mandioca é um polissacarídeo natural constituído de cadeias lineares (amilose) e de cadeias ramificadas (amilopectina) (Figura 1) (OSUNDAHUNSI; SEIDU; MUELLER, 2011).

A fécula é considerada o subproduto mais nobre da mandioca, pois pode ser empregada como matéria-prima desde a indústria de alimentos até a extração de petróleo, o que favorece o aumento da renda dos setores envolvidos (ASCHERI; CARVALHO; MATSSUURA, 2000; FELIPE et al., 2013). Os estados do Pará, da Bahia e do Paraná apresentam ao mesmo tempo uma das maiores ofertas e demandas para o produto (CONAB, 2016). O esquema da Figura 2 apresenta as possibilidades de uso para a fécula de mandioca.



**Figura 1.** Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b).



**Figura 2.** Possibilidades de uso para a fécula de mandioca.

Fonte: Fialho e Vieira (2011).

### 3.3 FARINHA DE TAPIOCA

A farinha de tapioca é um produto granulado obtido a partir da fécula de mandioca purificada e que, quando submetida ao processamento tecnológico apropriado, encontra-se na forma de grânulos irregulares, poliédricos ou esféricos, o que permite classificar a farinha como “granulada ou pérola”. Os padrões de identidade estabelecidos pela legislação para este produto são: umidade máxima de 15%; odor peculiar; no máximo 0,5% de cinzas, quando o produto pertence ao subgrupo 1 e 0,2% para o subgrupo 2 (BRASIL, 2005).

A farinha de tapioca apresenta diversas vantagens para o consumo, pois possui uma cadeia de produção de baixo custo, é bastante palatável, tem uma longa vida útil e é usada na preparação de muitos alimentos (CHISTÉ et al., 2012).

Em muitos países, as denominações *cassava starch*, *tapioca flour* e *tapioca starch* são confundidas com a denominação farinha de tapioca, mas significam apenas fécula de mandioca (MILDE; RAMALHO; PUPPO, 2010; POONGODI VIJAYAKUMAR; BOOPATHY, 2012). Na literatura científica internacional os termos mais comumente empregados para denominar a farinha de tapioca são *tapioca flour* e *tapioca grits*.

A farinha de tapioca é uma das fontes mais baratas de calorias para a alimentação humana. Em alguns países em desenvolvimento, como o Brasil e outros países do continente africano, a tapioca é fornecida como um suplemento nutricional, sendo considerada uma parte indispensável na dieta diária da população (ADEBOWALE; SANNI; ONITILLO, 2008; ADEBOWALE; SANNI, 2013).

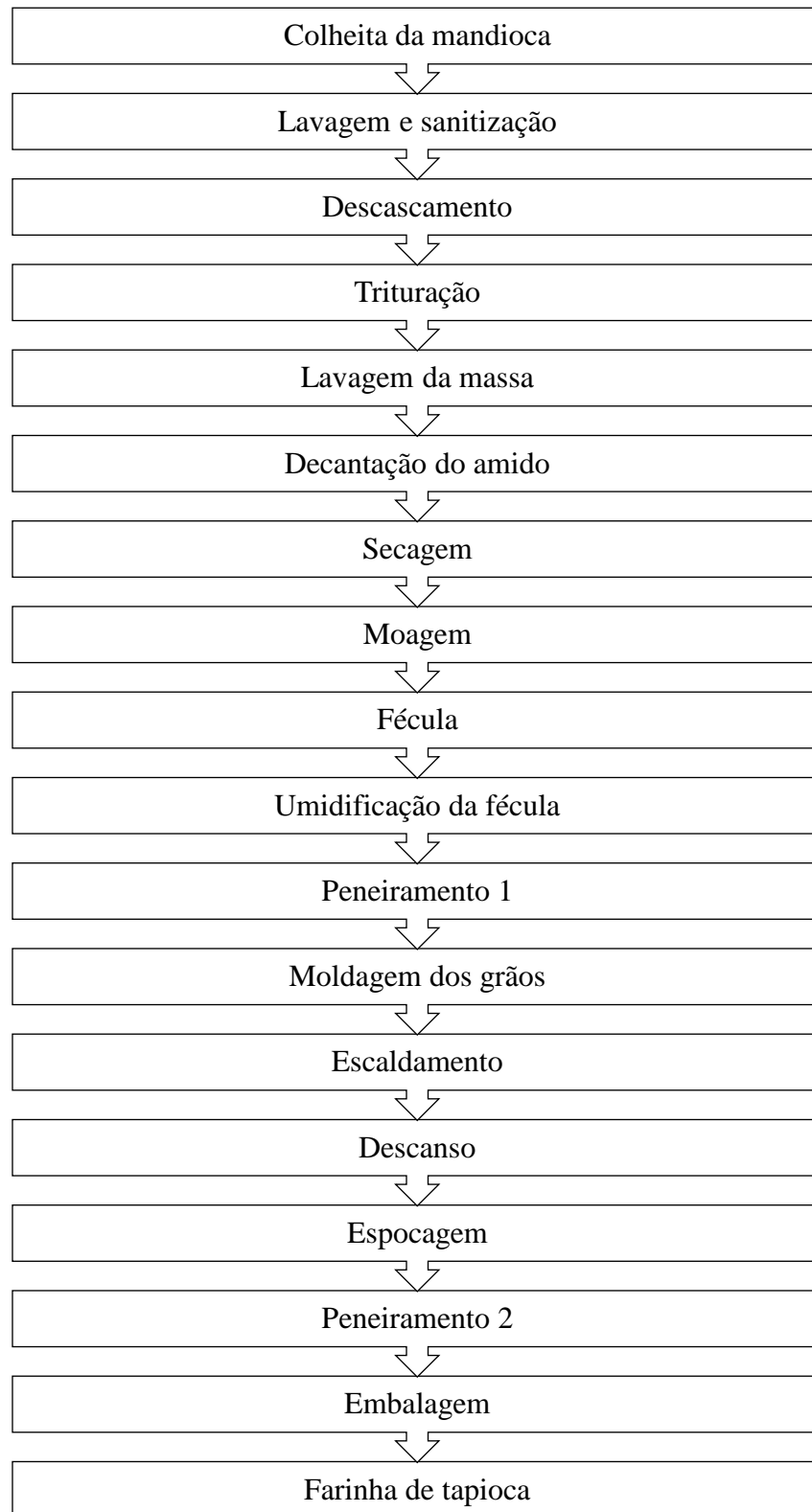
A literatura apresenta alguns estudos relacionados com o processamento da farinha de tapioca. Oyewole e Obieze (1995) relataram os primeiros trabalhos sobre o processamento tradicional da mandioca para o processamento da farinha de tapioca. Silva et al. (2013a) caracterizaram farinhas de tapioca produzidas em diferentes regiões do estado do Pará e Silva et al. (2013b) estudaram o processo de obtenção da farinha de tapioca, com base nos resultados do primeiro estudo. Alves e Modesto Júnior (2012) avaliaram o custo e a rentabilidade do processamento da farinha de tapioca em um município paraense e posteriormente, Alves e Modesto Júnior (2013) avaliaram o impacto econômico-financeiro de inovações deste processamento.

No estado do Pará, a tecnologia de fabricação da farinha de tapioca iniciou na década de 1940, na Vila de Americano (Cereda e Vilpoux, 2003). O processo de obtenção é semelhante ao descrito pioneiramente por Oyewole e Obieze (1995); porém, apresenta algumas peculiaridades. A Figura 3 apresenta um fluxograma com as principais etapas do

processamento da farinha de tapioca, descritos por Cereda e Vilpoux (2003), Modesto Júnior e Alves (2012) e Silva et al. (2013a).

A farinha de tapioca é fabricada em várias comunidades e em diferentes municípios do estado do Pará, com destaque para Santa Izabel, localizada na Zona Bragantina (principal centro de produção) e Santarém, localizada na região do Baixo Amazonas. Existem diferenças nos processos de fabricação que interferem nas características do produto, em ambas localidades.

No processo utilizado em Santa Izabel, a fécula de mandioca umedecida é peneirada em malha com abertura de 3,0 mm, e as partículas passantes são pressionadas sobre um tecido de algodão emoldurado, com movimento leve e giratório das mãos, para formar grânulos, os quais são peneirados novamente na mesma malha. Segue-se então para o escaldamento, sobre a chapa do forno ( $\approx 180^{\circ}\text{C}$ ), com revolvimento constantemente, por um tempo curto ( $< 5$  min). Em seguida, os grânulos ficam em repouso por 24 horas à temperatura ambiente e são submetidos à espocagem (torração), no forno a  $240^{\circ}\text{C}$ ; também com constantemente revolvimento. Os grânulos saltam como pipoca e a operação é finalizada quando cessa esse movimento. Já na produção em Santarém, omite-se o escaldamento, sendo os grânulos submetidos diretamente à espocagem a  $240^{\circ}\text{C}$ . Esse processo confere características diferentes aos produtos: o primeiro produto é mais leve e expandido que o segundo (SILVA et al., 2013a).



**Figura 3.** Fluxograma de obtenção da farinha de tapioca.

A literatura científica é escassa no que diz respeito a dados sobre o consumo e distribuição da farinha de tapioca. De acordo com levantamento feito por Alves e Modesto Júnior (2012), 36,7% da farinha de tapioca produzida em Santa Izabel é vendida diretamente

para atravessadores e atacadistas, 49% é comercializada para pontos de vendas em feiras livres de Belém, 13,3% para supermercados e outros estabelecimentos comerciais e apenas 1% é exportado para outros estados. Este estudo aponta ainda que a capital Belém absorve cerca de 50% da produção, 13% é comercializada em Castanhal, 10% em Santa Izabel, 6,67% em Ananindeua e o restante para municípios como Abaetetuba, Barcarena, Ilha do Marajó, Tucuruí, Santa Maria, Salinas e Bragança, e para a cidade de Fortaleza (CE).

### 3.4 UMIDADE E ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS

O conteúdo de água (umidade) em um produto não é, por si só, um parâmetro suficiente para prever a sua estabilidade, pois não é a quantidade de água que dá a ideia da disponibilidade aos agentes deteriorantes e sim a sua condição no alimento. Sendo assim, é a água disponível (atividade de água,  $a_w$ ) para atividades bioquímicas, enzimáticas e microbianas que determina a vida útil de um produto (SILVA, 2000).

Para os alimentos, há vários fatores que exercem influência sobre a estabilidade microbiológica e, portanto, na vida útil e na segurança de um produto. A  $a_w$  é um parâmetro particularmente importante para a análise de risco, conforme definido pelo conceito do APPCC (Análise de Pontos Críticos de Controle). Equipamentos adequados para medir o nível de  $a_w$  foram desenvolvidos nos últimos anos. Como consequência, o conceito de  $a_w$ , com toda a sua importância tornou-se cada vez mais estabelecido na pesquisa e especialmente em aplicações industriais (GIESE, 1997).

Termodinamicamente, a  $a_w$  foi definida por Lewis e Randall (1961) como a razão entre as fugacidades da água em uma mistura e em um estado de referência (Equação 1); sendo o estado de referência a água pura, na mesma temperatura da mistura considerada. Uma vez que a fugacidade pode ser interpretada como uma pressão de vapor corrigida (Equação 2) e que à temperatura ambiente a pressão de vapor de água é baixa, pode-se considerar o coeficiente de fugacidade igual a 1. Assim, a  $a_w$  pode ser definida de maneira simplificada como mostra a Equação 3:

$$a_w = \frac{f}{f_0} \quad (1)$$

$$f = \phi_f P \quad (2)$$

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

onde:  $f$  = fugacidade do vapor de água em equilíbrio no alimento;  $f_0$  = fugacidade do vapor de água pura, na mesma temperatura;  $\phi_f$  = coeficiente de fugacidade;  $P$  = pressão de vapor de água em equilíbrio no alimento;  $P_0$  = pressão de vapor da água pura, na mesma temperatura.

### 3.5 ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE

A partir da relação entre a umidade de equilíbrio e a  $a_w$ , obtidas a uma temperatura constante, podem ser construídas as isotermas de sorção de umidade de um produto, as quais são ferramentas termodinâmicas importantes para prever a interação entre a água e os componentes do produto (LABUZA, 1968). As isotermas de sorção de umidade podem também ser utilizadas para investigar características estruturais de um produto, como a área específica, o volume de poros, a distribuição de tamanho de poro e a cristalinidade. Esses dados podem ser usados para selecionar condições de armazenamento e embalagens, que maximizem a retenção de aroma, cor, textura, nutrientes e a estabilidade biológica; além de prever condições ótimas de secagem ou reidratação para um produto (RAO; RIZVI, 1995).

As isotermas podem ser de adsorção e de dessorção de umidade. Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, o material completamente seco é exposto a várias atmosferas com umidades relativas crescentes, e então é avaliado o ganho de peso da amostra (ganho de umidade). Para a obtenção de uma isoterma de dessorção, por sua vez, o material inicialmente úmido é exposto às mesmas umidades relativas, sendo acompanhada a perda de peso (perda de umidade) (LABUZA, 1968).

A literatura científica apresenta um número considerável de estudos relacionados à obtenção de isotermas de sorção de umidade para derivados da mandioca, como a fécula (MISHRA; RAI, 2006, PERDOMO et al., 2009, COVA et al., 2010; SOUZA; SOUZA; PENA, 2013), um produto assado à base de farinha de mandioca (KULCHAN; BOONSUPHIP; SUPPAKUL, 2010), farinha de tapioca (CHISTÉ et al., 2012) e farinhas de mandioca do tipo seca e d'água (CHISTÉ et al., 2015). O estudo de Adebawale et al. (2007), por sua vez, avaliou o efeito da variedade da mandioca sobre as isotermas de sorção de umidade da farinha de tapioca, nas temperaturas de 25, 32 e 45°C. Os autores observaram que as isotermas de sorção das farinhas obtidas a partir de três variedades de mandioca, não diferiram estatisticamente ( $p > 0,01$ ).

### 3.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SORÇÃO DE UMIDADE

O efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção de umidade é de grande importância para estudar o comportamento de um alimento quanto exposto em diferentes

condições de temperatura, uma vez que a temperatura pode interferir nas condições de equilíbrio, o que promove alterações na umidade e na  $a_w$  do produto. A temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e as fases adsorvidas, devido a alterações nas ligações e dissociação da água, na solubilidade dos solutos na água e no estado do alimento. Uma vez que o estado do alimento (vítreo *versus* gomoso) depende da temperatura, não é raro que mudanças na  $a_w$  do produto sejam observadas (LABUZA; TANNEMBAUM; KAREL, 1970; FONTANA; CAMPBELL, 2004).

De maneira geral, as pesquisas mostram que a uma  $a_w$  constante, um aumento na temperatura provocava uma diminuição na quantidade de água sorvida, o que promove uma diminuição na higroscopicidade do produto (IGLESIAS; CHIRIFE, 1982). Segundo Palipane e Driscoll (1992), em temperaturas mais elevadas algumas moléculas de água são ativadas a níveis de energia que lhes permitem romper com seus locais de sorção, diminuindo assim o teor de água no equilíbrio. Porém, um desvio deste comportamento foi observado por Kapsalis (1987) para glicose e outros constituintes de alimentos de baixo peso molecular, como o sal, os quais se tornam mais higroscópicos como o aumento da temperatura.

Fontana e Campbell (2004) relataram que vários produtos aumentam a  $a_w$  com o aumento da temperatura, outros, por sua vez, diminuem a  $a_w$  com o aumento da temperatura, enquanto a maioria dos alimentos com alta umidade exibe uma mudança insignificante com a temperatura. Assim sendo, às vezes é difícil prever até mesmo a direção da mudança da  $a_w$  com a temperatura, pois depende de como a temperatura afeta os fatores que controlam a  $a_w$  no alimento.

### 3.7 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DE ÁGUA

Propriedades termodinâmicas podem ser estimadas a partir de isotermas de sorção de umidade obtidas em diferentes temperaturas (GABAS; MENEGALLI; TELIS-ROMERO, 2000). Essas propriedades incluem o calor isostérico de sorção ( $Q_{st}$ ), a entalpia diferencial ( $\Delta H$  ou  $q_{st}$ ), a entropia diferencial ( $\Delta S$ ), a entropia integral ( $\Delta S_{in}$ ), a entalpia integral ( $\Delta H_{in}$ ), a temperatura isocinética ( $T_\beta$ ), a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e a avaliação da teoria da compensação entalpia-entropia (IGLESIAS; CHIRIFE; VIOLLAZ, 1976; AVIARA; AJIBOLA; ONI, 2004; KAYA; KAHYAOGU, 2006).

O estudo das propriedades termodinâmicas da sorção de umidade pode ser usado para estimar a quantidade mínima de energia requerida na desidratação e fornecer informações a respeito do estado da água em um produto alimentício. Estas propriedades também são necessárias quando a taxa de sorção de água (adsorção ou dessorção) é dada em função de um



processo simultâneo de transferência de calor e massa, para prever parâmetros cinéticos do fenômeno de sorção e fazer estimativas aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície de um produto (AGUERRE; SUAREZ; VIOLLAZ, 1986). De acordo com Kaya e Kahyaoglu (2006), as propriedades mais importantes são as entalpias e as entropias diferenciais e integrais, pois delas depende a análise da demanda energética e a previsão dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

O calor isostérico de sorção ( $Q_{st}$ ) ou calor total de sorção é usado como um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico (FASINA; SOKHANSANJ; TYLER, 1997), de acordo com o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. Este calor é utilizado para projetar secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura ( $\lambda_{vap}$ ), de modo a secar o material a baixos níveis de umidade (TSAMI et al., 1990).

O calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) ou entalpia diferencial, definido como a diferença entre  $Q_s$  e  $\lambda_{vap}$ , para uma determinada temperatura (TSAMI et al., 1990), origina-se da Equação de Clausius-Clapeyron, assumindo que o calor latente de vaporização da água pura, o calor líquido de sorção e a umidade de equilíbrio permaneçam constantes com a variação da temperatura.

O valor de  $\Delta S$  é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível de energia específico e pode ser utilizado para obter informações, quanto à racionalização da energia durante o processamento, a dissolução e a cristalização de um produto (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996; AVIARA; AJIBOLA; DAIRO; 2002).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma função termodinâmica de estado, que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo que ocorre à temperatura e pressão constantes, e permite avaliar a afinidade entre os constituintes do alimento e as moléculas de água, durante o processo de desorção (ou secagem) (MONTANUCI; JORGE; JORGE, 2013; OLIVEIRA et al., 2015). É um critério que permite estabelecer se a sorção de água ocorre como um processo espontâneo, caso  $\Delta G$  apresente um valor negativo, ou não-espontâneo, quando o valor de  $\Delta G$  é positivo (McMINN, AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005).

Ferro-Fontan et al. (1982) relataram a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial durante o processo de sorção de umidade em alguns alimentos. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação pode ser válida para um processo de sorção de umidade (CORRÊA; OLIVEIRA; SANTOS, 2012). Os fenômenos físicos e químicos envolvidos na sorção de umidade são frequentemente avaliados com base na teoria da compensação entalpia-entropia.

Esta teoria é uma ferramenta valiosa para diferenciar os mecanismos de sorção de água em condições variadas e, ainda, identificar se eles são governados pela entalpia ou pela entropia (SHARMA et al., 2009).

Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética ( $T_\beta$ ) deve ser comparada com a média harmônica das temperaturas ( $T_{hm}$ ) utilizadas para a determinação das isotermas de sorção (KRUG et al., 1976).  $T_\beta$  representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa. Se  $T_\beta$  for maior do que  $T_{hm}$ , o processo é regido pela entalpia, caso contrário a entropia é quem governa o processo (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996; THYS et al., 2010).

As propriedades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção, pois descrevem o grau de desordem e o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam da primeira lei da termodinâmica aplicada para um material adsorvente puro (RIZVI, 1986). Diferentemente das propriedades diferenciais, que avaliam o efeito que cada molécula sorvida exerce no sistema, as propriedades integrais consideram o efeito conjunto de todas as moléculas sorvidas (VIGANÓ, 2012).

A entropia integral ( $\Delta S_{in}$ ) descreve o grau de desordem, ou aleatoriedade do movimento das moléculas de água; quantifica a mobilidade das moléculas de água adsorvidas e indica o grau em que a interação água-substrato excede a interação entre as moléculas de água (MAZZA; LeMAGUER, 1978).

A entalpia integral ( $\Delta H_{in}$ ) ou calor líquido de sorção no equilíbrio fornece uma medida da força da ligação água-sólido. Esta propriedade é determinada por uma técnica semelhante à do calor isostérico, mas a uma pressão de espalhamento (*spreading pressure*) constante. A pressão de espalhamento ( $\pi$ ), ou potencial de superfície, é definida como a energia responsável pela difusão da água pelos poros do material durante o processo de sorção e depende da temperatura e da  $a_w$ ; sendo usada na cinética de sorção. Este parâmetro fornece uma indicação do aumento na tensão superficial nos sítios de sorção, devido às moléculas sorvidas (FASINA; AJIBOLA; TYLER, 1999).

Com base no exposto, para que se possa melhor entender as propriedades físicas e estabelecer condições de armazenamento para a farinha de tapioca, as propriedades termodinâmicas de sorção de umidade do produto devem ser investigadas.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAL**

Foram utilizadas seis farinhas de tapioca, sendo três provenientes da produção do município de Santarém (latitude 02°26'35" S e longitude 54°42'30" O) (ST<sub>1</sub>, ST<sub>2</sub> e ST<sub>3</sub>), localizado na Região do Baixo Amazonas; e três, do município de Santa Isabel (latitude 01°17'55" S e longitude 48°09'38" O) (ZB<sub>1</sub>, ZB<sub>2</sub> e ZB<sub>3</sub>), localizado na Zona Bragantina. As farinhas foram adquiridas de seis diferentes produtores. A existência de diferença nos processos de obtenção das farinhas nestas duas regiões, como mencionado anteriormente, motivou a escolha das mesmas. Foram coletados 500 g de cada farinha, os quais foram armazenados em filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) sob vácuo e mantidos à temperatura ambiente (27°C) até o momento das análises.

### **4.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS**

#### **4.2.1 Amostragem**

A amostragem foi realizada conforme metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). A partir dos 500 g de cada farinha foram retiradas partes representativas (superfície, centro e lados). Cada amostra foi então espalhada, com uma espátula, sobre uma superfície lisa e separada em quatro partes, em forma de cruz. Em seguida, foram retirados dois segmentos opostos e devolvidos para o pacote. As duas partes restantes foram misturadas e o processo foi repetido até que uma quantidade suficiente de amostra, para realizar todas as análises, fosse obtida.

#### **4.2.2 Análises**

As seguintes análises físico-químicas foram realizadas, em triplicata, nas diferentes amostras de farinha de tapioca:

##### *Umidade*

Foi determinada por secagem em estufa com circulação forçada de ar a 130°C, até massa constante, de acordo com o método 44.15A da AACC (1995). O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Cinzas*

Foram determinadas pelo método gravimétrico, por calcinação da amostra a 525°C, de acordo com o método 08.17 da AACCC (1995). O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Proteína bruta*

Foi determinada a partir do nitrogênio total contido na amostra, pelo método *Kjeldahl*, de acordo com o método 940.25 da AOAC (1997). Na conversão do nitrogênio em proteína foi utilizado o fator 5,75. O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Lipídios*

Foi determinado pelo método *Soxhlet*, utilizando éter de petróleo como solvente extrator, de acordo com o método 922.06 da AOAC (1997). O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Açúcares totais*

Foram determinados pelo método titulométrico com as soluções de *Fehling*, de acordo com o método 920.183b da AOAC (1997). O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Amido total*

Foi determinado conforme a metodologia 043/IV, recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008). O resultado foi expresso em g/100 g do produto.

### *Acidez total titulável*

Foi determinada por volumetria, de acordo com o método 942.15 da AOAC (1997). O resultado foi expresso em mEq NaOH/100 g do produto.

### *Atividade de água*

Foi determinada por leitura direta, em termohigrômetro digital (Decagon, Aqualab Series 4TE, Pullman, EUA), com controle interno de temperatura. As leituras foram realizadas a 25°C.

### *Potencial hidrogeniônico (pH)*

Foi determinado em potenciômetro (Hanna Instruments, modelo HI9321, Woonsocket, EUA), previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e 7, de acordo com o método 981.12 da AOAC (1997).

### *Valor energético total*

Foi determinado conforme Brasil (2003). O resultado foi expresso em kcal/100 g do produto.

### *Cor instrumental*

A avaliação da cor foi realizada por colorimetria *tristimulus*, com leitura direta em colorímetro digital (Konica-Minolta, modelo CR 400, Tóquio, Japão), no sistema CIE Lab. As condições de operação do equipamento foram: iluminação difusa/ângulo de visualização de 0° (componente especular incluso) e fonte de iluminação D65. Foram obtidos os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , onde  $L^*$  define a luminosidade ( $L^* = 0$  preto e  $L^* = 100$  branco) e  $a^*$  e  $b^*$  são responsáveis pela cromaticidade ( $+a =$  vermelho e  $-a =$  verde,  $+b$  amarelo e  $-b$  azul). O valor de croma ( $C^*$ ) foi calculado pela Equação 4 e o valor do ângulo de tonalidade ( $h^*$ ) pela Equação 5 (SMITH, 2014).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4)$$

$$h^* = 180 + \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right), \text{ onde } -a^* \text{ e } +b^* \text{ (II quadrante)} \quad (5)$$

## 4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS

A granulometria das farinhas foi determinada de acordo com o método 965.22 da AOAC (1997), com um conjunto de onze peneiras (3,5 a 20 *mesh* e fundo – ABNT). O peneiramento foi realizado em classificador vibratório (Prodotest, Mod.T, São Paulo Brasil), por 30 min, a uma velocidade de 10 rpm. Foram utilizados 100 g de cada farinha para a análise e, a partir da distribuição de tamanhos das partículas foi calculado o diâmetro médio das mesmas, na forma do diâmetro médio equivalente de Sauter (Equação 6). O valor de  $\bar{D}_n$  foi calculado pela Equação 7.

$$\bar{D}_{Sauter} = \frac{1}{\sum_{n=1}^i \frac{x_n}{D_n}} \quad (6)$$

$$\bar{D}_n = \frac{D_{n-1} - D_n}{2} \quad (7)$$

onde:  $x_n$  = fração de massa retida;  $D_{n-1}$  = diâmetro da abertura da peneira  $n-1$ ;  $D_n$  = diâmetro da abertura da peneira  $n$ .

#### 4.4 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Para o estudo da higroscopicidade das farinhas foram construídas isotermas de adsorção e dessorção de umidade nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. As isotermas foram obtidas em equipamento analisador de sorção de vapor (Aqualab VSA, Decagon, Puma, WA, USA), pelo método DVS (*Dynamic Vapor Sorption*). Este método consiste em monitorar a mudança de peso e  $a_w$  de uma amostra à medida que ela é exposta a diferentes umidades controladas (DECAGON DEVICES, 2015).

Para a obtenção das isotermas de sorção, primeiramente as farinhas foram submetidas à desidratação complementar, em dessecador com sílica-gel, sob vácuo e na temperatura de trabalho, por um período de 24 horas, conforme o descrito por Souza, Souza e Pena (2013). Em seguida, amostras das farinhas com aproximadamente 1 g foram pesadas em cápsula de aço inox, na microbalança analítica do próprio equipamento. Para a obtenção dos dados de equilíbrio a amostra foi submetida a diferentes níveis de umidade relativa (UR), induzidos por alterações de injeção de vapor seco e saturado. Os dados foram obtidos para uma faixa de  $a_w$  de 0,1 a 0,9, utilizado como critério de convergência para o equilíbrio duas medidas consecutiva com  $dm/dt \leq 0,05$ , onde  $dm/dt$  é a relação entre a variação de massa e a variação de tempo entre medidas sucessivas.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA MONOCAMADA

A umidade da monocamada ( $X_0$ ) para os processos de adsorção e dessorção foi determinada, por regressão linear, utilizando a forma linearizada da Equação de BET (Equação 8), que apresenta bom ajuste até a região de monocamada ( $a_w \approx 0,45$ ) (BRUNAUER, EMMET; TELLER, 1938; CHINNAN; BEUCHAT, 1985).

$$\frac{a_w}{(1-a_w).X_e} = \frac{1}{X_0.C} + \frac{(C-1)}{X_0.C}.a_w \quad (8)$$

onde:  $X_e$  = umidade de equilíbrio (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $a_w$  = atividade de água (adimensional);  $X_0$  = umidade da monocamada (g H<sub>2</sub>O/ 100 g b.s.) e  $C$  = constante relacionada com o calor de sorção.

#### 4.6 PREDIÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO

Os modelos matemáticos apresentados na Tabela 1, que levam em consideração o efeito da temperatura, foram ajustados aos dados experimentais de sorção de umidade das farinhas. Para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo quadrático (RMSE) (Equação 9) e o desvio médio padrão (P) (Equação 10). O ajuste do modelo foi considerado satisfatório quando o valor de  $R^2$  se aproximou de 1, RMSE se aproximou de zero e o valor de P foi menor que 10% (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985; ARSLAN; TOGRUL, 2005). Além destes parâmetros, foi avaliada a tendência da distribuição dos resíduos referentes aos ajustes dos modelos matemáticos (Equação 11).

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{e_{exp,i}} - X_{e_{pre,i}})^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{e_{exp,i}} - X_{e_{pre,i}}}{X_{e_{exp,i}}} \right| \quad (10)$$

$$e = X_{e_{pre}} - X_{e_{exp}} \quad (11)$$

onde:  $X_{e_{exp}}$  = umidade de equilíbrio obtida experimentalmente (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $X_{e_{pre}}$  = umidade de equilíbrio predita pelo método ajustado (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $N$  = número de medidas experimentais;  $e$  = resíduo (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.).

**Tabela 1.** Modelos matemáticos usados na predição das isotermas de sorção.

Modelo	Equação	Número de parâmetros
Chung-Pfost modificado <sup>a</sup>	$X_e = \frac{-1}{a} \ln \left[ -\frac{T+b}{c} \ln(a_w) \right]$	3
Copace <sup>b</sup>	$X_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)]$	3
Halsey modificado <sup>c</sup>	$X_e = \left[ \frac{-\exp(a + bT)}{\ln a_w} \right]^{1/c}$	3
Henderson modificado <sup>d</sup>	$X_e = \left[ \frac{-1}{a(T+b)} \ln(1 - a_w) \right]^{1/c}$	3
GAB modificado <sup>e</sup>	$X_e = \left[ \frac{X_0 \left( \frac{C}{T} \right) K a_w}{(1 - K a_w) \left[ 1 - K a_w + \left[ \frac{C}{T} \right] K a_w \right]} \right]$	3
Oswin modificado <sup>f</sup>	$X_e = (a + bT) \left[ \frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c}$	3
Sigma Copace <sup>g</sup>	$X_e = \exp[(a - bT) + (c \exp(a_w))]$	3

<sup>a</sup>Pfost et al. (1976); <sup>b</sup>Corrêa, Martins e Melo. (1995); <sup>c</sup>Iglesias e Chirife (1976c); <sup>d</sup>Thompson et al. (1968); <sup>e</sup>Jayas e Mazza (1993); <sup>f</sup>Chen e Morey (1989); <sup>g</sup>Corrêa et al. (1998);  $X_e$  = umidade de equilíbrio (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $a_w$  = atividade de água;  $T$  = temperatura (K);  $a$ ,  $b$ ,  $c$  = parâmetros empíricos;  $X_0$  = umidade da monocamada (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $C$  = constante relacionada com o calor de sorção da monocamada;  $K$  = constante relacionada com o calor de sorção das multicamadas.

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A partir dos dados de sorção de umidade da farinha de tapioca, obtidos nas diferentes temperaturas, foram determinadas as seguintes propriedades termodinâmicas:

##### 4.7.1 Calor isostérico de sorção

O calor isostérico de sorção ( $Q_{st}$ ) é definido como a soma do calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) e o calor latente de vaporização da água pura ( $\lambda_{vap}$ ), na temperatura média de trabalho (Equação 12). O calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) (kJ/kg) foi calculado pela forma integrada da Equação de Clausius-Clapeyron. A partir da relação  $\ln(a_w)$  versus  $1/T$ , para diferentes níveis de umidade de equilíbrio, foram obtidas as retas denominadas de *isósteres*. A partir da declividade destas retas e da constante universal dos gases ( $R$ ) foram



determinados os valores de  $q_{st}$  para cada nível de umidade (RIZVI, 1986; BELL; LABUZA, 2000) (Equação 13).

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (12)$$

$$\left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(T)} \right]_{X_e} = \frac{-q_{st}}{R} \quad (13)$$

Para modelar a correlação entre o calor isostérico de sorção e a umidade foi utilizada um modelo empírico proposto por Mulet et al. (1999) (Equação 14).

$$Q_{st} = d \cdot \exp(-g \cdot X_e) + \lambda_{vap} \quad (14)$$

onde:  $\lambda_{vap}$  (40°C) = 2405,1 kJ/kg;  $X_e$  = umidade de equilíbrio (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $R$  = Constante universal dos gases (0,4618 kJ/kg.K);  $d$  e  $g$  = constantes do modelo.

#### 4.7.2 Entropia diferencial e energia livre de Gibbs

A entropia diferencial ( $\Delta S$ , kJ/kg.K) foi calculada com base na equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 15) (TELIS et al., 2000). A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , kJ/kg) foi calculada pela equação de Van't Hoff (Equação 16). A Equação 17, obtida pela substituição da Equação 16 na Equação 15, foi utilizada para calcular o valor de  $\Delta S$ . A reta obtida pela correlação  $\ln a_w$  versus  $1/T$ , em uma umidade constante ( $X_e$ ), foi utilizada para determinar o valor de  $\Delta S$ , a partir do coeficiente linear da reta ( $\Delta S/R$ ).

$$\Delta G = q_{st} - \Delta S T \quad (15)$$

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (16)$$

$$\ln a_w = -\frac{q_{st}}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (17)$$

#### 4.7.3 Avaliação da teoria da compensação entalpia-entropia

Para avaliar a teoria da compensação entalpia-entropia foi utilizada a Equação 18. Para comprovar a teoria da compensação, Krug, Hunter e Grieger (1976) recomendam uma análise estatística, que envolve a comparação de  $T_\beta$  com  $T_{hm}$ , determinada pela Equação 19. A teoria da compensação entalpia-entropia só pode ser aplicada quando  $T_\beta \neq T_{hm}$ . Se  $T_\beta > T_{hm}$  o processo de sorção é regido pela entalpia, caso contrário, o processo é regido pela entropia.

$$q_{st} = T_{\beta} \Delta S + \Delta G_{\beta} \quad (18)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n 1/T} \quad (19)$$

onde:  $T_{\beta}$  = temperatura isocinética (K);  $\Delta G_{\beta}$  = energia livre de Gibbs a  $T_{\beta}$ ;  $n$  = número de temperaturas em que foram obtidas as isotermas.

#### 4.7.4 Entalpia integral líquida

A entalpia integral líquida ( $\Delta H_{in}$ , kJ/kg) foi obtida pela Equação 20, a partir do coeficiente angular da reta  $\ln(a_w)$  versus  $1/T$  linear, para valores de *spreading pressure* ( $\pi$ , J/m<sup>2</sup>) constantes. Os valores de  $\pi$  foram calculados pela Equação 21, de acordo com o procedimento analítico descrito por Mazza (1980).

$$\left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(T)} \right]_{\pi} = \frac{-\Delta H_{in}}{R} \quad (20)$$

$$\pi = \frac{K_B T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{X_e}{a_w} da_w \quad (21)$$

onde:  $K_B$  = constante de Boltzmann ( $1,380 \times 10^{-23}$  J/K);  $A_m$  = área superficial de uma molécula de água ( $1,06 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>).

#### 4.7.5 Entropia integral líquida

A entropia integral ( $\Delta S_{in}$ , kJ/kg.K) foi calculada pela Equação 22, conforme Benado e Rizvi, (1985).

$$\Delta S_{in} = -\frac{\Delta H_{in}}{T} - R \ln a_w^* \quad (22)$$

onde:  $a_w^*$  = média geométrica da  $a_w$  calculada a  $\pi$  constante, de acordo com a Equação 23.

$$a_w^* = \left[ (a_w)_{\pi_{25^\circ\text{C}}} (a_w)_{\pi_{35^\circ\text{C}}} (a_w)_{\pi_{45^\circ\text{C}}} (a_w)_{\pi_{55^\circ\text{C}}} \right]^{1/4} \quad (23)$$

#### 4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises físico-químicas e granulométricas das farinhas foram avaliadas por análise de variância (ANOVA) e teste complementar de comparação de médias de Tukey, com

auxílio do programa STATISTICA Kernel Release 7.1 (StatSoft Inc., 2006, Tulsa, OK, USA). A modelagem matemática foi realizada por análise de regressão não-linear, utilizando o mesmo programa e o algoritmo de Levenberg-Marquardt, com um critério de convergência de  $10^{-6}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS

As composições e as propriedades físico-químicas das farinhas produzidas em Santa Izabel e em Santarém são apresentadas na Tabela 2. De maneira geral, as farinhas apresentaram diferença significativa para todos os parâmetros avaliados ( $p \leq 0,05$ ), exceto para os teores de cinzas e açúcares totais ( $p > 0,05$ ). Em alguns casos foram observadas diferenças significativas para parâmetros de amostras da mesma localidade. Este comportamento é atribuído ao fato da farinha ser obtida com raízes de mandioca de diferentes variedades genéticas, o que pode influenciar no conteúdo de nutrientes do produto (MÜHLEN; MARTINS; ANDO, 2000). Aliado a isso, a diferença pode estar associada à pureza da fécula utilizada na produção da farinha, bem como às condições do processo, que em muitos casos ainda é artesanal.

A umidade de todas as farinhas (8,99-11,29%) atendeu à Legislação brasileira, que recomenda um valor limite de 15% (BRASIL, 2005). Os teores de lipídios das farinhas (0,14-0,38%) foram inferiores aos observados por Chisté et al. (2012) (0,86%) e Silva et al. (2013b) (0,88%), enquanto os teores de proteínas foram superiores aos encontrados por estes autores (0,08%). Para outros produtos derivados da mandioca, como a farinha de mandioca do tipo seca (CHISTÉ et al., 2006) e o polvilho azedo (LADEIRA; PENA, 2011) foram observados teores de proteínas da mesma ordem de grandeza observada nas farinhas de tapioca (0,18-0,36%). Os teores de cinzas das amostras ( $<0,2\%$ ) atenderam a Legislação brasileira (BRASIL, 2005), porém foram superiores ao encontrado por Chisté et al. (2012) (0,04%). Por sua vez, os teores de açúcares nas farinhas (0,89-1,25%) foram superiores aos encontrados por Dias e Leonel (2006) (0,1%) e inferiores aos observados por Adebowale, Sanni e Onitilo (2008) (1,88-2,75%), em farinhas de tapioca obtidas com diferentes variedades de mandioca.

O constituinte majoritário de todas as farinhas foi o amido (75,30-82,77%). O amido é a principal fonte energética da dieta e no caso das farinhas estudadas ele contribuiu, em média, com 98% dos valores energéticos observados para as mesmas (309,18-338,81 kcal/100g). Estes valores são da ordem de grandeza do valor reportado na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO, 2006) para o produto (331 kcal/100 g).

De acordo com a composição observada, é possível afirmar que, da mesma forma que outros derivados da mandioca, a farinha de tapioca apresenta baixos teores de proteínas, lipídios e minerais, em detrimento do elevado teor de amido, o que faz do produto um alimento altamente calórico (CHISTÉ et al., 2012).

**Tabela 2.** Composição e parâmetros físico-químicos das farinhas de tapioca.

Parâmetro	Amostra/Composição					
	Farinha ZB <sub>1</sub>	Farinha ZB <sub>2</sub>	Farinha ZB <sub>3</sub>	Farinha ST <sub>1</sub>	Farinha ST <sub>2</sub>	Farinha ST <sub>3</sub>
Umidade (%)	11,29±0,07 <sup>a</sup>	10,43±0,10 <sup>b</sup>	11,00±0,13 <sup>a</sup>	10,19±0,22 <sup>b</sup>	10,15±0,19 <sup>b</sup>	8,99±0,29 <sup>c</sup>
Lipídios (%)	0,33±0,02 <sup>a</sup>	0,38±0,06 <sup>a</sup>	0,18±0,02 <sup>b</sup>	0,17±0,03 <sup>b</sup>	0,14±0,02 <sup>b</sup>	0,14±0,01 <sup>b</sup>
Proteína bruta (%)	0,25±0,02 <sup>b,c</sup>	0,18±<0,01 <sup>c</sup>	0,33±0,02 <sup>a,b</sup>	0,18±<0,01 <sup>c</sup>	0,23±0,02 <sup>b,c</sup>	0,36±<0,01 <sup>a</sup>
Cinzas (%)	0,08±0,01 <sup>a</sup>	0,08±0,02 <sup>a</sup>	0,10±<0,01 <sup>a</sup>	0,08±0,02 <sup>a</sup>	0,09±<0,01 <sup>a</sup>	0,05±<0,01 <sup>a</sup>
Açúcares totais (%)	0,94±0,07 <sup>a</sup>	1,25±0,07 <sup>a</sup>	1,00±0,01 <sup>a</sup>	0,89±0,06 <sup>a</sup>	0,97±<0,01 <sup>a</sup>	0,98±0,03 <sup>a</sup>
Amido (%)	82,77±0,33 <sup>a</sup>	80,74±0,33 <sup>a,b</sup>	75,30±1,49 <sup>b</sup>	81,67±1,23 <sup>a,b</sup>	81,58±1,23 <sup>a,b</sup>	80,82±0,62 <sup>a,b</sup>
Acidez total (mEq NaOH/100 g)	0,80±<0,01 <sup>c</sup>	0,66±<0,01 <sup>d</sup>	1,68±<0,01 <sup>a</sup>	0,79±<0,01 <sup>c</sup>	0,86±0,12 <sup>b</sup>	1,68±<0,01 <sup>a</sup>
pH	5,14±0,05 <sup>b</sup>	5,82±0,04 <sup>a</sup>	4,36±0,03 <sup>e</sup>	4,55±0,01 <sup>d</sup>	4,75±0,02 <sup>c</sup>	4,33±0,01 <sup>e</sup>
<i>a<sub>w</sub></i> (25°C)	0,62±0,01 <sup>a</sup>	0,61±<0,01 <sup>a,b</sup>	0,62±0,01 <sup>a,b</sup>	0,59±<0,01 <sup>b</sup>	0,47±<0,01 <sup>c</sup>	0,46±<0,01 <sup>c</sup>
Valor energético (kcal/100 g)	338,81±0,12 <sup>a</sup>	332,10±0,17 <sup>a</sup>	309,18±8,44 <sup>b</sup>	332,49±7,54 <sup>a</sup>	333,61±6,25 <sup>a</sup>	329,90±5,09 <sup>a</sup>
Parâmetros de cor:						
<i>L</i> <sup>*</sup>	82,21±0,26 <sup>b</sup>	86,62±0,42 <sup>a,b</sup>	88,64±1,39 <sup>a</sup>	88,52±0,23 <sup>a</sup>	87,74±0,14 <sup>a</sup>	91,03±0,71 <sup>a</sup>
<i>a</i> <sup>*</sup>	-4,62±0,01 <sup>a,b</sup>	-4,80±0,03 <sup>c</sup>	-4,75±0,04 <sup>c</sup>	-4,74±0,07 <sup>b,c</sup>	-4,42±0,05 <sup>a</sup>	-4,47±0,06 <sup>a</sup>
<i>b</i> <sup>*</sup>	6,87±0,02 <sup>c</sup>	6,52±0,27 <sup>c</sup>	8,47±0,85 <sup>b</sup>	9,99±0,03 <sup>a</sup>	10,12±0,28 <sup>a</sup>	10,03±0,32 <sup>a</sup>
<i>C</i> <sup>*</sup>	8,28±0,02 <sup>c</sup>	8,17±0,11 <sup>c</sup>	9,72±0,72 <sup>b</sup>	11,04±0,04 <sup>a</sup>	11,05±0,23 <sup>a</sup>	10,98±0,27 <sup>a</sup>
<i>h</i> <sup>*</sup>	123,91±0,10 <sup>a</sup>	126,14±0,60 <sup>a</sup>	119,39±2,72 <sup>b</sup>	115,23±0,04 <sup>c</sup>	113,60±0,84 <sup>c</sup>	114,06±0,90 <sup>c</sup>

Resultados expressos como médias de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5%. ZB<sub>1</sub>, ZB<sub>2</sub> e ZB<sub>3</sub> – farinhas produzidas em Santa Izabel; ST<sub>1</sub>, ST<sub>2</sub> e ST<sub>3</sub> – farinhas produzidas em Santarém.

Os valores observados para o pH indicam que a farinha de tapioca, de modo geral, pode ser classificada como um alimento de baixa acidez ( $> 4,5$ ), o que é ratificado pelos baixos níveis de acidez (0,66-1,68 mEq NaOH/ 100 g). O pH mais baixo para as farinhas de Santarém pode ser atribuído ao fato do solo da Região do Baixo Amazonas apresentar pH que varia de baixo a médio (FAJARDO; SOUZA; ALFAIA, 2009). No que se refere a  $a_w$ , o produto requer uma atenção especial, principalmente a farinha produzida na Zona Bragantina, por apresentar uma  $a_w$  no limite capaz de estabelecer estabilidade microbiológica a um produto alimentício ( $a_w < 0,6$ ) (JAY, 2005). Esse cuidado é de suma importância, uma vez que, na maioria dos casos, as farinhas são transportadas e comercializadas em embalagem que não oferecem proteção ao vapor de água. Os maiores valores de  $a_w$  observados para as farinhas da Zona Bragantina é atribuído ao fato destas farinhas apresentarem maior área superficial (produto mais expandido) (SILVA et al., 2013a). Os valores de  $a_w$  para as farinhas deste estudo foram superiores aos observados por Chisté et al (2012) (0,19), para o produto. Essa divergência pode estar associada ao tempo, após a produção, em que as farinhas estavam expostas durante a comercialização e de que maneira estavam armazenadas.

Os parâmetros de cor mostram que as farinhas apresentam luminosidade ( $L^*$ ) elevada, o que é característico desse tipo de produto, que possui coloração clara e esbranquiçada. A coordenada de cromaticidade  $a^*$  apresentou valor negativo, sem forte tendência ao tom verde, e a coordenada de cromaticidade  $b^*$  apresentou valor positivo, com leve tendência ao amarelo. O parâmetro  $C^*$  foi baixo, o que demonstra tendência à coloração neutra, típica deste tipo de farinha. Já o valor do  $h^*$  permaneceu entre os ângulos  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , que correspondem às cores amarela e verde, respectivamente; porém sem apresentar forte tendência a essas cores. Dias e Leonel (2006) e Silva et al. (2013b) observaram valores de  $L^*$  e  $b^*$  da mesma ordem de grandeza para as farinhas de tapioca, no entanto, os valores de  $a^*$  dos autores foram superiores aos do presente estudo.

## 5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS FARINHAS

Os dados da distribuição granulométrica das farinhas são apresentados na Tabela 3 e graficamente na Figura 4. Nesta tabela também são apresentados os valores do diâmetro médio das farinhas, calculados pela Equação 6. Esta análise foi realizada visando conhecer o padrão granulométrico das seis farinhas utilizadas, bem como definir as amostras a serem utilizadas no estudo da higroscopicidade.

Os resultados indicam que todas as farinhas apresentaram diâmetros médios estatisticamente diferentes ( $p \leq 0,05$ ), independente da procedência (Tabela 3). Este

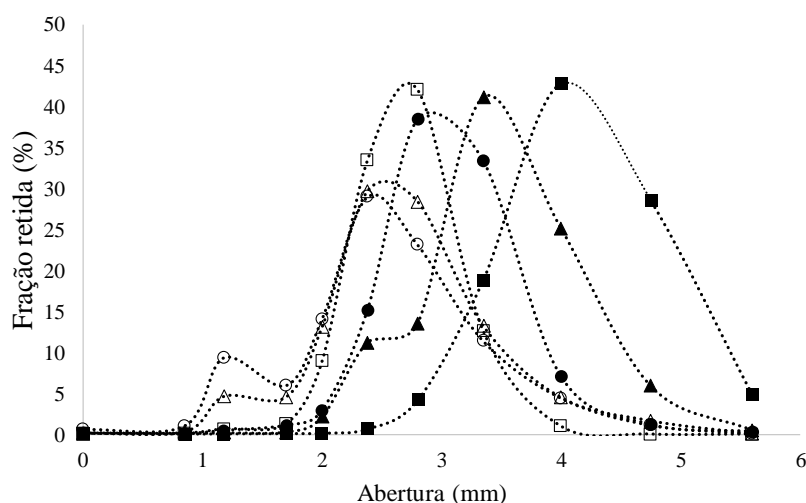
comportamento pode ser confirmado na Figura 4, onde é possível observar que, de maneira geral, todas as farinhas apresentaram um perfil granulométrico idêntico, com a formação de um único pico, de mesma intensidade, entre 2,5 e 4,5 mm, exceto duas amostras provenientes de Santarém (ST<sub>2</sub> e ST<sub>3</sub>), que apresentaram um pico adicional de baixa intensidade, em aproximadamente 1,1 mm. A formação do pico adicional para estas duas amostras resultou na diminuição da intensidade do pico principal.

**Tabela 3.** Distribuição granulométrica das farinhas de tapioca.

Peneiras (Tyler/Mesh)	Abertura (mm)	Amostra / Fração retida (%)					
		ZB <sub>1</sub>	ZB <sub>2</sub>	ZB <sub>3</sub>	ST <sub>1</sub>	ST <sub>2</sub>	ST <sub>3</sub>
3,5	5,60	4,84±0,56	0,44±0,15	0,29±0,04	0,00±0,00	0,03±0,05	0,03±0,06
4	4,75	28,51±2,59	5,90±0,61	1,17±0,06	0,00±0,00	1,63±0,25	1,09±0,21
5	4,00	42,70±1,45	25,15±2,06	7,01±0,04	0,96±0,23	4,47±0,31	4,41±0,35
6	3,35	18,79±1,01	41,18±1,59	33,37±2,07	12,56±0,51	13,18±0,69	11,37±0,96
7	2,80	4,12±0,42	13,50±0,45	38,49±1,58	42,04±1,01	28,40±1,08	23,14±0,99
8	2,38	0,61±0,02	11,19±1,80	15,14±0,95	33,41±0,45	29,69±0,79	28,97±0,40
9	2,00	0,13±0,05	2,09±0,39	2,88±0,06	8,88±1,13	13,06±0,17	14,06±0,44
10	1,70	0,08±0,01	0,24±0,05	1,05±0,13	1,26±0,07	4,53±0,49	5,96±0,12
14	1,18	0,05±0,01	0,15±0,04	0,41±0,04	0,64±0,07	4,61±0,31	9,36±1,10
20	0,85	0,04±0,01	0,06±0,03	0,06±0,02	0,12±0,03	0,28±0,01	1,03±0,25
>20	0,00	0,13±0,05	0,10±0,03	0,12±0,04	0,12±0,04	0,12±0,04	0,58±0,21
<b>Diâmetro Médio (mm)</b>		<b>4,46±0,02<sup>a</sup></b>	<b>3,54±0,06<sup>b</sup></b>	<b>3,15±0,02<sup>c</sup></b>	<b>2,79±0,03<sup>d</sup></b>	<b>2,65±0,01<sup>e</sup></b>	<b>2,41±0,06<sup>f</sup></b>

Resultados expressos em médias de três repetições ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha, para o diâmetro médio, indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5%.

ZB<sub>1</sub>, ZB<sub>2</sub> e ZB<sub>3</sub> – farinhas produzidas em Santa Izabel; ST<sub>1</sub>, ST<sub>2</sub> e ST<sub>3</sub> – farinhas produzidas em Santarém.



**Figura 4.** Distribuição granulométrica das amostras de farinha de tapioca. (■) ZB<sub>1</sub>; (▲) ZB<sub>2</sub>; (●) ZB<sub>3</sub>; (□) ST<sub>1</sub>; (△) ST<sub>2</sub> e (○) ST<sub>3</sub>.

As farinhas de Santa Izabel (ZB<sub>1</sub>, ZB<sub>2</sub> e ZB<sub>3</sub>) apresentaram maiores diâmetros médios (3,15-4,46 mm) em relação às farinhas de Santarém (ST<sub>1</sub>, ST<sub>2</sub> e ST<sub>3</sub>) (2,41-2,79 mm). Este comportamento é atribuído ao fato da farinha de tapioca produzida na Zona Bragantina passar por uma etapa de escaldamento, antes da torração, a qual forma uma camada resistente de amido gelatinizado na superfície dos grânulos, favorecendo a expansão dos mesmos durante a espocagem, e conseqüentemente o aumento do volume (SILVA et al., 2013a).

Com base na distribuição granulométrica das farinhas foram escolhidas as farinhas de maior diâmetro médio (ZB<sub>1</sub>, proveniente de Santa Izabel) e de menor diâmetro médio (ST<sub>3</sub>, proveniente de Santarém), para realizar o estudo da influência da granulometria no comportamento higroscópico da farinha de tapioca.

### 5.3 AVALIAÇÃO HIGROSCÓPICA DA FARINHA

#### 5.3.1 Obtenção das isotermas de sorção

Os dados de sorção de umidade para as farinhas de tapioca nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C são apresentados na Tabela 4. A partir destes dados foram obtidas as isotermas de sorção de umidade para o produto, nas diferentes condições de trabalho, as quais são apresentadas na Figura 5, evidenciando o fenômeno de histerese e na Figura 6, destacando o efeito da temperatura.

Na Tabela 4 pode ser observado que a farinha de Santa Izabel (ZB<sub>1</sub>) apresentou teor máximo de umidade ( $a_w = 0,9$ ) de 27,7; 27,1; 25,6 e 23,9 (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.), para 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente, durante o processo sorção. A farinha de Santarém (ST<sub>3</sub>), por sua vez, apresentou teor máximo de umidade ( $a_w = 0,9$ ) de 25,1; 24,8; 24,3 e 24,4 (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.), para as mesmas temperaturas. Os maiores valores observados para a farinha ZB<sub>1</sub> é atribuído ao fato de ser uma farinha mais expandida, o que pode ser confirmado pelo perfil granulométrico do produto (Tabela 3). A farinha de Santa Izabel, que passa pela etapa de escaldamento, apresenta uma densidade bem menor que a farinha de Santarém (SILVA et al., 2013a). Um decréscimo de umidade de 3,8% e 0,7% b.s. foi observado com o aumento da temperatura de 25°C a 55°C, para as farinhas ZB<sub>1</sub> e ST<sub>3</sub>, respectivamente. Em estudos com fécula de mandioca (AYALA-APONTE, 2016) e farinha de tapioca (ADEBOWALE et al., 2007), os autores também observaram um decréscimo da umidade com o aumento da temperatura.



**Tabela 4.** Dados de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca, em diferentes temperaturas.

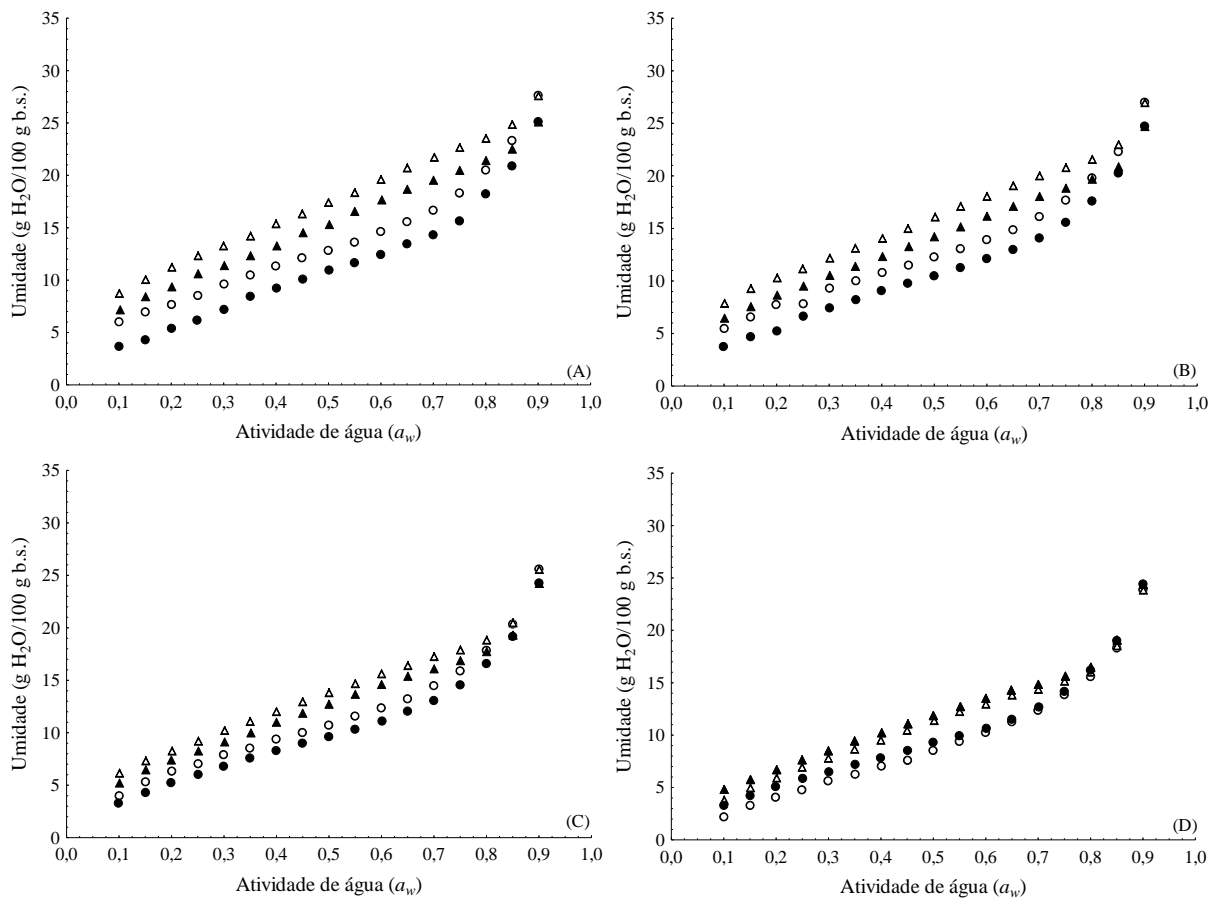
Temperatura (°C)	Amostra/Processo							
	Farinha ZB <sub>1</sub>				Farinha ST <sub>3</sub>			
	Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$
25	0,10	6,00	0,90	27,68	0,10	3,71	0,90	25,12
	0,15	7,00	0,85	24,88	0,15	4,29	0,85	22,55
	0,20	7,71	0,80	23,57	0,20	5,43	0,80	21,42
	0,25	8,54	0,75	22,69	0,25	6,17	0,75	20,56
	0,30	9,60	0,70	21,79	0,30	7,25	0,70	19,58
	0,35	10,54	0,65	20,74	0,35	8,43	0,65	18,71
	0,40	11,38	0,60	19,68	0,40	9,25	0,60	17,70
	0,45	12,14	0,55	18,43	0,45	10,11	0,55	16,57
	0,50	12,89	0,50	17,45	0,50	10,98	0,50	15,36
	0,55	13,64	0,45	16,34	0,55	11,67	0,45	14,58
	0,60	14,67	0,40	15,41	0,60	12,45	0,40	13,33
	0,65	15,56	0,35	14,27	0,65	13,49	0,35	12,35
	0,70	16,72	0,30	13,29	0,70	14,36	0,30	11,41
	0,75	18,34	0,25	12,37	0,75	15,68	0,25	10,66
	0,80	20,56	0,20	11,32	0,80	18,23	0,20	9,40
	0,85	23,38	0,15	10,09	0,85	20,95	0,15	8,44
0,90	27,68	0,10	8,79	0,90	25,12	0,10	7,19	
35	0,10	5,45	0,90	27,06	0,10	3,75	0,90	24,79
	0,15	6,60	0,85	23,02	0,15	4,67	0,85	20,95
	0,20	7,77	0,80	21,62	0,20	5,26	0,80	19,71
	0,25	7,81	0,75	20,80	0,25	6,64	0,75	18,87
	0,30	9,32	0,70	20,02	0,30	7,44	0,70	18,07
	0,35	10,03	0,65	19,09	0,35	8,24	0,65	17,13
	0,40	10,80	0,60	18,08	0,40	9,09	0,60	16,21
	0,45	11,52	0,55	17,14	0,45	9,82	0,55	15,22
	0,50	12,30	0,50	16,15	0,50	10,50	0,50	14,23
	0,55	13,06	0,45	15,03	0,55	11,27	0,45	13,31
	0,60	13,92	0,40	14,11	0,60	12,15	0,40	12,39
	0,65	14,90	0,35	13,19	0,65	12,97	0,35	11,41
	0,70	16,14	0,30	12,22	0,70	14,13	0,30	10,62
	0,75	17,69	0,25	11,20	0,75	15,56	0,25	9,58
	0,80	19,78	0,20	10,35	0,80	17,65	0,20	8,67
	0,85	22,34	0,15	9,31	0,85	20,28	0,15	7,60
0,90	27,06	0,10	7,90	0,90	24,79	0,10	6,48	

$a_w$  – atividade de água (adimensional);  $X_e$  – umidade (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.)

**Tabela 4.** (Continuação).

Temperatura (°C)	Amostra/Processo							
	Farinha ZB <sub>1</sub>				Farinha ST <sub>3</sub>			
	Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$	$a_w$	$X_e$
45	0,10	3,98	0,90	25,60	0,10	3,31	0,90	24,30
	0,15	5,30	0,85	20,50	0,15	4,31	0,85	19,38
	0,20	6,34	0,80	18,89	0,20	5,28	0,80	17,79
	0,25	7,08	0,75	17,96	0,25	6,07	0,75	16,90
	0,30	7,94	0,70	17,30	0,30	6,85	0,70	16,14
	0,35	8,52	0,65	16,43	0,35	7,58	0,65	15,41
	0,40	9,37	0,60	15,63	0,40	8,30	0,60	14,63
	0,45	10,06	0,55	14,76	0,45	8,99	0,55	13,67
	0,50	10,76	0,50	13,85	0,50	9,66	0,50	12,78
	0,55	11,61	0,45	12,99	0,55	10,32	0,45	11,89
	0,60	12,39	0,40	12,03	0,60	11,14	0,40	11,02
	0,65	13,27	0,35	11,14	0,65	12,04	0,35	10,07
	0,70	14,48	0,30	10,27	0,70	13,07	0,30	9,21
	0,75	15,91	0,25	9,26	0,75	14,60	0,25	8,34
	0,80	17,90	0,20	8,30	0,80	16,62	0,20	7,42
	0,85	20,40	0,15	7,37	0,85	19,16	0,15	6,48
0,90	25,60	0,10	6,22	0,90	24,30	0,10	5,28	
55	0,10	2,23	0,90	23,90	0,10	3,31	0,90	24,44
	0,15	3,31	0,85	18,60	0,15	4,22	0,85	19,11
	0,20	4,07	0,80	16,09	0,20	5,10	0,80	16,56
	0,25	4,78	0,75	15,24	0,25	5,91	0,75	15,65
	0,30	5,65	0,70	14,44	0,30	6,49	0,70	14,91
	0,35	6,25	0,65	13,86	0,35	7,24	0,65	14,30
	0,40	7,06	0,60	13,04	0,40	7,80	0,60	13,56
	0,45	7,59	0,55	12,28	0,45	8,58	0,55	12,76
	0,50	8,51	0,50	11,47	0,50	9,35	0,50	11,91
	0,55	9,41	0,45	10,54	0,55	9,96	0,45	11,13
	0,60	10,28	0,40	9,60	0,60	10,66	0,40	10,27
	0,65	11,29	0,35	8,71	0,65	11,49	0,35	9,45
	0,70	12,37	0,30	7,88	0,70	12,67	0,30	8,57
	0,75	13,88	0,25	7,00	0,75	14,21	0,25	7,68
	0,80	15,58	0,20	5,97	0,80	16,19	0,20	6,73
	0,85	18,33	0,15	5,05	0,85	19,02	0,15	5,83
0,90	23,90	0,10	3,89	0,90	24,44	0,10	4,85	

$a_w$  – atividade de água (adimensional);  $X_e$  – umidade (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.)



**Figura 5.** Isotermas de adsorção (○ ZB<sub>1</sub>, ● ST<sub>3</sub>) e dessorção (△ ZB<sub>1</sub>, ▲ ST<sub>3</sub>) de umidade das farinhas de tapioca. (A) 25°C; (B) 35°C; (C) 45°C e (D) 55°C.

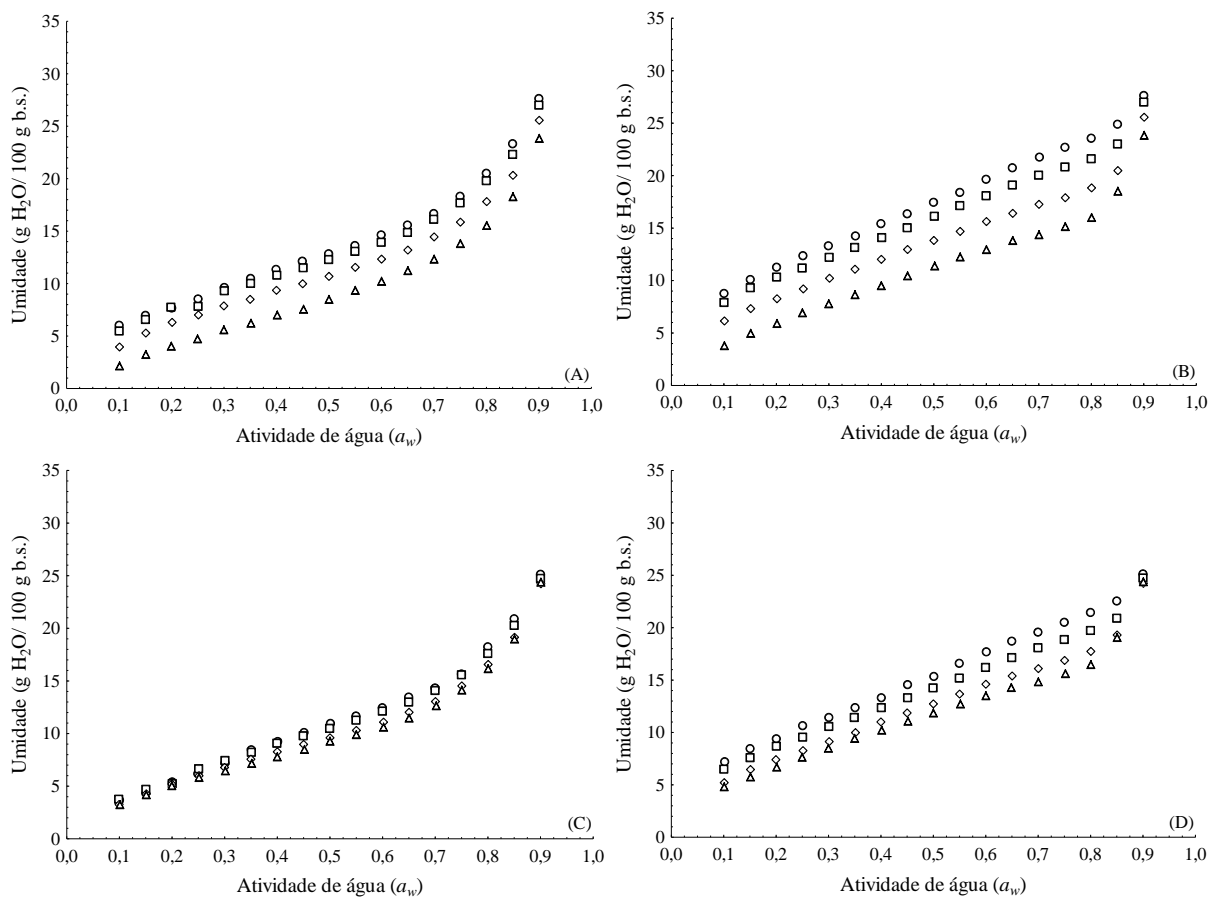
Os dados de adsorção de umidade indicam que a farinha de tapioca ZB<sub>1</sub> será estável microbiologicamente ( $a_w < 0,6$ ) (JAY, 2005), quando a umidade do produto for inferior a 14,7% b.s. (12,8% b.u.); 13,9% b.s. (12,2% b.u.); 12,4% b.s. (11,1% b.u.) e 10,3% b.s. (9,3% b.u.), se armazenado a 25, 35, 45 e 55°C, respectivamente. Por sua vez, para que a estabilidade microbiológica da farinha ST<sub>3</sub> esteja assegurada, menores valores de umidade 12,4% b.s. (11,0% b.u.); 12,1% b.s. (10,8% b.u.); 11,1% b.s. (10,0% b.u.); 10,7% b.s. (9,6% b.u.) são necessários; para as mesmas temperaturas, respectivamente. Estes resultados indicam que a farinha ST<sub>3</sub> requer um maior cuidado durante o armazenamento. É importante ressaltar que estes níveis de umidade são inferiores ao valor máximo de umidade permitido pela legislação brasileira, para a farinha de tapioca (15% b.u.) (BRASIL, 2005). Valores aproximados de umidades referentes à estabilidade microbiológica a 25°C, foram observados para a farinha de tapioca (10,1% b.s.) (CHISTÉ et al., 2012) e para as farinhas de mandioca do grupo d'água e do grupo seca (11,3% b.s.) (CHISTÉ et al., 2015). De acordo com a classificação de BET, as isotermas obtidas nas diferentes temperaturas para as farinhas (Figura 5), se comportaram como

tipo II (forma sigmoidal) (IGLESIAS; CHIRIFE, 1982). A rotina quantitativa proposta por Blahovec e Yanniotis (2009), para a classificação de isothermas, confirmou o comportamento tipo IIb para todas as isothermas. De acordo com Yanniot e Blahovec (2009), alimentos amiláceos, como a farinha de tapioca, apresentam isothermas do tipo IIb, enquanto os alimentos ricos em proteína apresentam isothermas do tipo IIc. Comportamento tipo II também foi observado para isothermas de outros produtos derivados da mandioca (MISHRA; RAI, 2006; PERDOMO et al., 2009; CHISTÉ et al., 2012; CHISTÉ et al., 2015).

Um laço de histerese entre as isothermas de adsorção e dessorção foi observado para todas as temperaturas estudadas. O efeito de histerese está presente em quase todos os sistemas alimentares, e a sua magnitude, forma e extensão dependente da natureza e do estado dos componentes no produto, bem como da temperatura (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976a). Wolf, Walker e Kapsalis (1972) classificaram as histereses em três grupos, de acordo com a composição do produto; sendo: produtos com alto teor de pectina, produtos com alto teor de proteína e produtos com alto teor de amido. Segundo esta classificação, os alimentos amiláceos exibem um grande laço de histerese, que se prolonga até  $a_w$  de aproximadamente 0,7. Para a farinha de tapioca, a histerese iniciou na região da monocamda e se prolongou até  $a_w \approx 0,85$ .

Na Figura 5 é possível observar também que houve uma redução na amplitude do laço de histerese, com o aumento da temperatura. Investigações complementares indicaram uma diminuição da histerese com o aumento da temperatura, tanto em amplitude quanto em intervalo de  $a_w$  (McMINN; MAGEE, 1999), embora este não seja o comportamento predominante para sistemas alimentares (IGLESIAS; CHIRIFE 1976a). Alguns estudos envolvendo produtos amiláceos, como o amido de batata (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004) e o arroz (ARSLAN; TOGRUL, 2006a) exibiram o laço de histerese em quase todo o intervalo de  $a_w$ .

Na Figura 6, onde as isothermas são apresentadas em função da temperatura, é possível observar que em função da  $a_w$ , a umidade da farinha no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, para as duas farinhas. Comportamento semelhante foi observado por Palipane e Driscoll (1992), para amêndoas de macadâmia e por Litchfield e Okos (1992), para massa extrusada de sêmola de trigo duro. O comportamento observado pode ser explicado com base no estado de excitação das moléculas de água, que aumenta com o aumento da temperatura, promovendo o afastamento das moléculas e a diminuição das forças de atração. Isso leva a uma diminuição no grau de sorção das moléculas de água e, conseqüentemente, a uma diminuição da umidade do produto (McLAUGHLIN; MAGGE, 1998).



**Figura 6.** Efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção de umidade das farinhas de tapioca. (A) adsorção – ZB<sub>1</sub>; (B) dessorção – ZB<sub>1</sub>; (C) adsorção – ST<sub>3</sub>; (D) dessorção – ST<sub>3</sub>. 25°C (○), 35°C (□), 45°C (◇) e 55°C (△).

A maior proximidade das isotermas de adsorção da farinha ST<sub>3</sub> (Figura 6) evidencia o menor decréscimo da umidade com o aumento da temperatura, o que revela uma menor influência da temperatura nesse processo. Vale ressaltar que a 55°C, diferentemente das demais temperaturas, a umidade de equilíbrio para os processos de sorção, tanto para a farinha ST<sub>3</sub> quanto para a farinha ZB<sub>1</sub>, são da mesma ordem de grandeza (Figura 6).

Adicionalmente, na Figura 6 nota-se um aumento da umidade com o aumento da  $a_w$  para uma temperatura constante, em virtude da maior pressão de vapor que atua sobre o alimento. São essas mudanças da pressão de vapor nos alimentos, em função da umidade relativa, que resultam na forma sigmoide característica das isotermas de sorção de água (CAURIE, 1970).

Por fim, observou-se um aumento da  $a_w$  com a elevação da temperatura para um nível de umidade de equilíbrio. Esse comportamento é comum para maioria dos alimentos e está associado ao movimento acelerado das moléculas de água do alimento, que resulta do aumento

da pressão de vapor da água, com o aumento da temperatura (FONTANA; CAMPBELL, 2004).

Estudos com outros produtos amiláceos, como a farinha de mandioca (FARIAS et al., 2010) e a fécula de mandioca (AYALA-APONTE, 2016), apresentaram o mesmo comportamento observado neste estudo, para o efeito da temperatura sobre isothermas de sorção de umidade.

Na Figura 6 é possível observar ainda que as isothermas de adsorção apresentaram um comportamento linear, entre a umidade e a  $a_w$  da farinha de tapioca, até um nível de  $a_w$  de 0,7. A partir deste nível de  $a_w$  o ganho de umidade pelo produto, em função da  $a_w$ , passou a apresentar um comportamento exponencial. Este comportamento indica que a farinha de tapioca necessitará de maiores cuidados quando armazenada ou manipulada em ambiente com umidade relativa superior a 70%. Nestas condições é recomendado que a farinha seja preferencialmente acondicionada em embalagens com baixa permeabilidade ao vapor de água.

O PEBD é o material mais utilizado para embalar farinhas e grãos (HERNANDEZ; SELKE; CUTER, 2016; SARANTÓPOULOS; TEIXEIRA, 2017). Alves et al. (2012) estimaram um valor médio de 4,94 g H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>.dia, para a permeabilidade de um filme plástico PEBD com espessura média de 80 μm quando exposto em um ambiente com temperatura de 38°C e umidade relativa (UR) de 90%. As embalagens utilizadas para acondicionar 500 g de farinha de tapioca possuem dimensões de 22 cm × 17 cm. A partir destas informações e do conhecimento da umidade das farinhas de tapioca ZB<sub>1</sub> (11,29%) e ST<sub>3</sub> (8,99%) foi possível estimar o tempo de estocagem do produto utilizando a Equação 24 (COSTA; CARMO; PENA, 2017).

$$t = \frac{M}{100\Phi A} \left[ m_{\max} - \left( \frac{m_{\max}}{100} + 1 \right) X \right] \quad (24)$$

onde: t = tempo de estocagem do produto (dias); M = massa do produto (g);  $m_{\max}$  = umidade do produto para  $a_w = 0,6$  (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.); X = umidade inicial do produto (g H<sub>2</sub>O/100 g); Φ = permeabilidade ao vapor de água do material da embalagem (g H<sub>2</sub>O/m<sup>2</sup>.dia); A = área de contato da embalagem.

De acordo com a Equação 24, a farinha ZB<sub>1</sub> acondicionada em filme PEBD, com as especificações mencionadas, irá necessitar de 24 dias para atingir a umidade limite para a estabilidade microbiológica (12,8 g H<sub>2</sub>O/100 g b.u.). Já a farinha ST<sub>3</sub>, demandaria 31 dias para

atingir a umidade limite para estabilidade microbiológica (11,0 g H<sub>2</sub>O/100 g b.u.). Vale ressaltar que 38°C e UR de 90% são condições extremas para o armazenamento de alimentos.

### 5.3.2 Umidade da monocamada

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros da modelagem matemática da equação linearizada de BET (Equação 8) aos dados de sorção de umidade das farinhas de tapioca. Os valores do coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,987$ ) confirmam os bons ajustes da equação aos dados de adsorção e de dessorção. O valor da umidade da monocamada ( $X_0$ ) diminuiu com o aumento da temperatura para as farinhas, o que indica que quanto maior a temperatura, maior é a estabilidade do produto (ARSLAN; TOGRUL, 2006b).

**Tabela 5.** Parâmetros da modelagem matemática da equação de BET linearizada aos dados de sorção de umidade das farinhas de tapioca em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Parâmetros	Amostra/Processo			
		Farinha ZB <sub>1</sub>		Farinha ST <sub>3</sub>	
		Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
25	$X_0$	7,29	9,63	6,60	8,48
	$C$	24,05	51,90	7,89	31,86
	$R^2$	0,999	0,999	0,987	0,998
35	$X_0$	6,98	8,88	5,95	7,97
	$C$	23,10	45,04	9,50	29,16
	$R^2$	0,993	0,999	0,998	0,988
45	$X_0$	6,95	7,76	5,93	7,22
	$C$	11,41	23,85	9,80	18,22
	$R^2$	0,999	0,999	0,997	0,999
55	$X_0$	5,43	6,70	5,39	6,81
	$C$	6,79	10,15	11,98	15,96
	$R^2$	0,997	0,998	0,996	0,998

$X_0$  – umidade da monocamada (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $C$  – constante relacionada ao calor de sorção;  $R^2$  – coeficiente de determinação.

Segundo Rizvi (1986), a diminuição de  $X_0$  com o aumento da temperatura é atribuída a uma redução no número de sítios ativos devido a mudanças físicas e químicas induzidas pela temperatura. A estrutura física e a área superficial do sólido (produto) desempenham um papel importante na determinação das propriedades de ligação da água.

Segundo Labuza (1984) são considerados estáveis alimentos que apresentam um valor de  $X_0$  de até 10% b.s. Com base neste critério, a farinha de tapioca pode ser considerada como um produto com boa estabilidade, se armazenado na faixa de temperatura de 25 a 55°C. Os

valores de  $X_0$  observados para as farinhas de tapioca foram da mesma ordem de grandeza observada para produtos como a fécula de mandioca (4,4-7,3 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.) (AYALA-APONTE, 2016) e as farinhas de mandioca do grupo d'água (7,9 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.) e do grupo seca (9,0 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.) a 25°C (CHISTÉ et al., 2015).

Assim como os valores de  $X_0$ , os valores da constante relacionada com o calor de sorção ( $C$ ) foram maiores para o processo de dessorção umidade das farinhas. Além disso, para a farinha ZB<sub>1</sub> o valor de  $C$ , para os processos de sorção, sofreu uma redução considerável com o aumento da temperatura. Este comportamento indica que, em menores temperaturas há uma maior quantidade de calor envolvida na formação da monocamada (RESIO; AGUERRE; SUAREZ, 1999). Para a farinha ST<sub>3</sub>, no entanto, foi observada uma tendência de aumento do valor de  $C$  com o aumento da temperatura, para o processo de adsorção de umidade. Este comportamento indica um aumento na quantidade de energia envolvida na adsorção de moléculas de água nos sítios ativos do produto (COVA et al., 2010).

### 5.3.3 Predição das isotermas de sorção

Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros da modelagem matemática dos modelos de sorção aos dados experimentais de sorção de umidade das farinhas de tapioca. Para a seleção dos modelos capazes de descrever os processos de sorção foram destacados aqueles que apresentam valores de  $R^2$  mais próximos da unidade, menores valores de RMSE, valores de  $P$  inferiores a 10% e distribuição aleatória dos resíduos. Um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontram em uma zona horizontal bem próxima de zero e distribuídos de forma aleatória. Quando a distribuição dos resíduos “forma” figuras geométricas, significa que existem regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real, então a distribuição dos resíduos é considerada tendenciosa, e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão (DRAPER; SMITH, 1998). A distribuição de resíduos da modelagem matemática é apresentada no Apêndice 1, onde é possível observar a existência de distribuições tendenciosas para os modelos de Chung-Pfost modificado e de GAB modificado.

Com base nos critérios estabelecidos para a avaliação dos ajustes, o modelo que melhor descreveu os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas de tapioca foi o modelo de Oswin modificado, o que pode ser confirmado na Figura 7. Não foram encontrados trabalhos na literatura científica nos quais este modelo tenha sido utilizado para descrever o processo de sorção de umidade de produtos amiláceos, considerando o efeito da temperatura. Os modelos de GAB e Halsey foram os que melhor descreveram o processo de sorção de



umidade de produtos como a fécula de batata (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004), a farinha de mandioca (FARIAS et al., 2010; CHISTÉ et al., 2015), a farinha de tapioca (CHISTÉ et al., 2012) e a mandioca (KOUA et al., 2014).

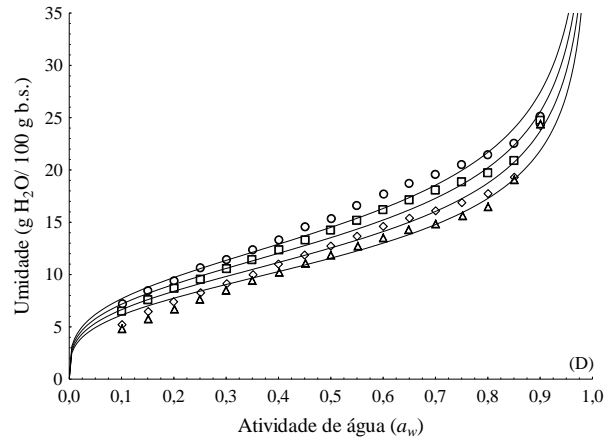
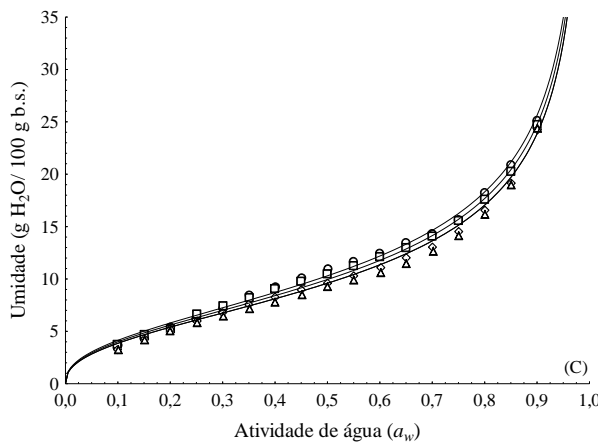
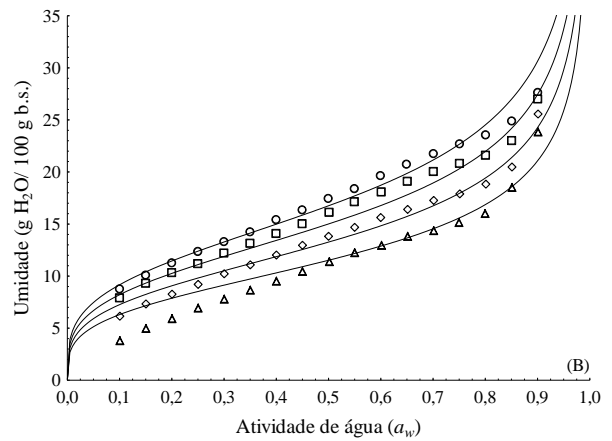
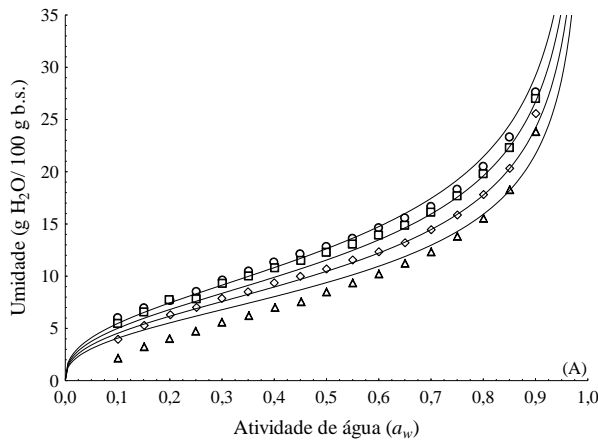
**Tabela 6.** Parâmetros da modelagem matemática dos modelos de sorção aos dados de sorção de umidade das farinhas de tapioca.

Modelo	Parâmetro	Amostra/Processo			
		Farinha ZB <sub>1</sub>		Farinha ST <sub>3</sub>	
		Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
Chung-Pfost modificado	<i>A</i>	0,15	0,17	0,16	0,17
	<i>B</i>	-4,8x10 <sup>7</sup>	-279,03	-168,09	-261,54
	<i>C</i>	-1,9x10 <sup>8</sup>	241,81	508,72	344,49
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,906	0,977	0,978	0,985
	<b>P</b>	16,30	5,49	6,54	3,41
	<b>RMSE</b>	1,81	0,86	0,83	0,62
	<b>Resíduo</b>	T	A	A	A
Copace	<i>A</i>	4,45	5,78	2,38	3,60
	<i>B</i>	0,01	0,01	0,00	0,01
	<i>C</i>	1,92	1,37	2,10	0,80
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,962	0,961	0,973	0,952
	<b>P</b>	10,07	7,35	7,06	8,48
	<b>RMSE</b>	1,15	1,10	0,92	1,13
	<b>Resíduo</b>	A	A	A	A
Halsey modificado	<i>a</i>	10,81	17,86	6,11	12,88
	<i>b</i>	-0,02	-0,03	-0,01	-0,02
	<i>c</i>	2,08	2,84	1,92	2,71
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,973	0,942	0,984	0,945
	<b>P</b>	10,28	8,94	8,14	9,08
	<b>RMSE</b>	0,94	1,35	0,70	1,20
	<b>Resíduo</b>	A	A	A	A
Henderson modificado	<i>a</i>	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>b</i>	-245,36	-273,07	-131,58	-252,17
	<i>c</i>	1,64	2,34	1,50	2,22
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,961	0,965	0,978	0,981
	<b>P</b>	10,43	6,80	6,83	3,49
	<b>RMSE</b>	1,17	1,05	0,82	0,71
	<b>Resíduo</b>	A	A	A	A
GAB modificado	<i>X<sub>0</sub></i>	6,96	11,66	6,19	10,51
	<i>C</i>	5523,20	4748,64	4477,25	4582,93
	<i>K</i>	0,81	0,61	0,83	0,63
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,920	0,831	0,984	0,926
	<b>P</b>	15,72	15,95	5,49	9,52
	<b>RMSE</b>	1,67	2,30	0,71	1,40
	<b>Resíduo</b>	T	T	A	T

Tabela 6. (Continuação).

Modelo	Parâmetro	Amostra/Processo			
		Farinha ZB <sub>1</sub>		Farinha ST <sub>3</sub>	
		Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
Oswin modificado	<i>a</i>	44,89	68,73	20,87	43,81
	<i>b</i>	-0,11	-0,17	-0,04	-0,10
	<i>c</i>	2,62	3,64	2,41	3,45
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,983	0,969	0,995	0,974
	<b>P</b>	7,67	6,41	3,63	5,49
	<b>RMSE</b>	0,76	0,98	0,40	0,83
	<b>Resíduo</b>	A	A	A	A
Sigma copace	<i>a</i>	3,64	5,18	1,49	3,60
	<i>b</i>	0,01	0,01	0,00	0,01
	<i>c</i>	1,05	0,76	1,14	0,80
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,969	0,947	0,978	0,952
	<b>P</b>	10,55	9,40	8,80	8,48
	<b>RMSE</b>	1,04	1,29	0,82	1,13
	<b>Resíduo</b>	A	A	A	A

*a*, *b*, *c*, *X<sub>0</sub>*, *C* e *K* – Constantes dos modelos; **R<sup>2</sup>** – Coeficiente de determinação; **P** – Desvio médio padrão; **RMSE** – Erro médio relativo quadrático; **A** – Aleatório; **T** – Tendencioso.



**Figura 7.** Isotermas de (A) adsorção – ZB<sub>1</sub>; (B) dessorção – ZB<sub>1</sub>; (C) adsorção – ST<sub>3</sub> e (D) dessorção – ST<sub>3</sub> de umidade das farinhas de tapioca. Valores experimentais (25°C (○), 35°C (□), 45°C (◇) e 55°C (△)) e preditos pelo modelo de Oswin modificado (linha).

### 5.3.4 Propriedades termodinâmicas da sorção de umidade

O conhecimento da dependência dos fenômenos de sorção de umidade com a temperatura do processo fornece informações essenciais sobre a energia do sistema. A variação na  $a_w$  com a temperatura pode ser determinada por técnicas calorimétricas, ou pelo uso direto das isotermas de sorção de umidade e, portanto, interpretadas em termos do calor isostérico de sorção (IGLESIAS; CHIRIFE 1976b).

#### *Calor isostérico e entropia de sorção*

O calor isostérico líquido ( $q_{st}$ ), o calor isostérico ( $Q_{st}$ ) e a entropia diferencial ( $\Delta S$ ), para os processos de adsorção e dessorção de água das farinhas de tapioca, em função da umidade; são apresentados na Tabela 7 e graficamente na Figura 8. Para o cálculo das propriedades termodinâmicas do processo de sorção de umidade das farinhas de tapioca foi utilizado o modelo de Oswin modificado. Os valores de  $Q_{st}$  foram obtidos pela soma do calor latente de vaporização da água ( $\lambda_{vap} = 2405,1$  kJ/kg), na temperatura média de trabalho (40°C ou 313,15 K), ao valor do  $q_{st}$ .

Nota-se na Figura 8 que os valores de  $q_{st}$  e  $Q_{st}$  foram superiores para o processo de dessorção, quando comparado com a adsorção. Tsami et al. (1990) consideraram isso como um indicativo da presença significativa de histerese, com maior discrepância nos valores de entalpia na faixa de umidade, onde a magnitude do laço de histerese é mais significativo.

Tanto para o processo de adsorção, quanto de dessorção foi observado que os valores de  $q_{st}$  e  $Q_{st}$  aumentaram com a diminuição da umidade de equilíbrio. Este comportamento é atribuído ao fato de que em baixas umidades, a água é sorvida nos sítios de ligação mais fortes, na superfície do produto. À medida em que a umidade aumenta, o material incha, abrindo novos sítios de alta energia, disponíveis para a ligação das moléculas de água, o que resulta em baixas quantidades de calor de sorção (BENADO; RIZVI, 1985).

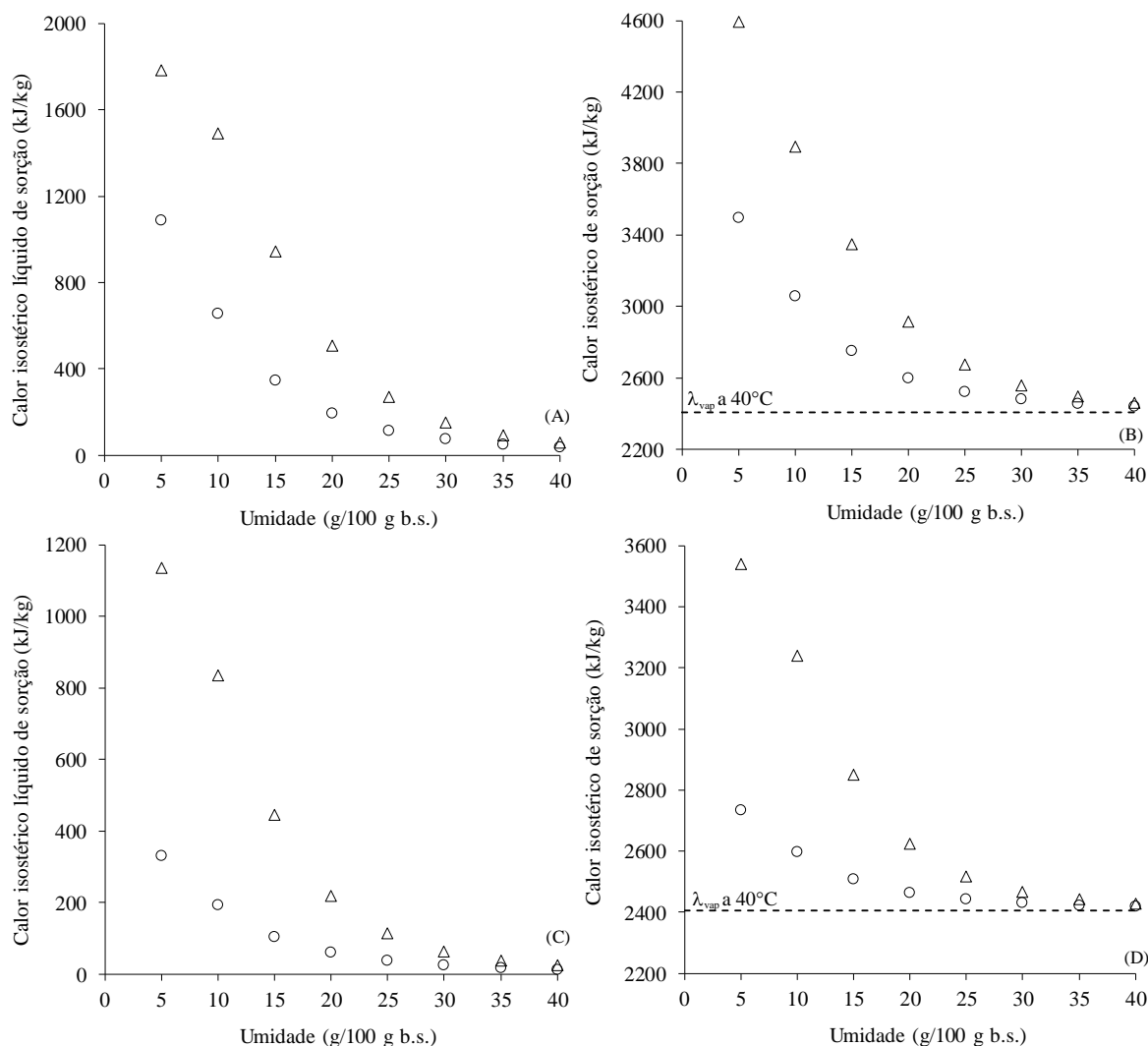
As farinhas de tapioca apresentaram  $Q_{st}$  da mesma ordem de grandeza observada para outros produtos amiláceos, como o sorgo, a fécula de mandioca e o arroz (RESENDE et al., 2014; AYALA-APONTE, 2016; CORRÊA et al., 2017). Uma vez que o  $Q_{st}$  é a quantidade de energia necessária para remover a água do produto (CADDEN, 1988), quanto maior o calor

isostérico de sorção, mais forte é a ligação das moléculas de água aos sólidos. No caso da farinha de tapioca, os valores de  $Q_{st}$  passaram a ser superior ao valor de  $\lambda_{vap}$ , em níveis de umidade inferiores a 30 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. e decresceram progressivamente com o aumento da umidade (Figura 8B e 8D). Este comportamento é atribuído à variação na magnitude das interações entre as moléculas de água e os componentes do produto, sendo que em elevados níveis de umidade a água passa a apresentar as propriedades físicas da água pura (IGLESIAS; CHIRIFE 1976b; TSAMI et al., 1990, WANG; BRENNAN, 1991).

**Tabela 7.** Calor isostérico líquido, calor isostérico e entropia diferencial para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca.

Processo	Amostra/ Propriedades integrais						
	$X_e$	Farinha ZB <sub>1</sub>			Farinha ST <sub>3</sub>		
		$q_{st}$	$Q_{st}$	$\Delta S$	$q_{st}$	$Q_{st}$	$\Delta S$
Adsorção	5	1088,46	3493,58	2,53	329,37	2734,49	0,22
	10	653,91	3059,03	1,74	191,86	2596,98	0,31
	15	346,34	2751,46	0,95	103,62	2508,74	0,19
	20	191,95	2597,07	0,53	59,63	2464,75	0,11
	25	115,09	2520,21	0,32	37,16	2442,28	0,07
	30	74,08	2479,20	0,21	24,77	2429,89	0,05
	35	50,50	2455,62	0,14	17,42	2422,54	0,03
	40	36,04	2441,16	0,10	12,78	2417,90	0,03
Dessorção	5	1783,89	4189,01	3,81	1136,03	3541,15	2,09
	10	1489,44	3894,56	3,94	835,77	3240,89	2,09
	15	942,26	3347,38	2,66	446,39	2851,51	1,23
	20	508,16	2913,28	1,47	218,58	2623,70	0,60
	25	270,41	2675,53	0,79	112,73	2517,85	0,31
	30	151,08	2556,20	0,44	62,98	2468,10	0,18
	35	89,71	2494,83	0,26	37,85	2442,97	0,11
	40	56,35	2461,47	0,17	24,16	2429,28	0,07

$X_e$  – umidade (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $q_{st}$  – Calor isostérico líquido de sorção (kJ/kg);  $Q_{st}$  – Calor isostérico de sorção (kJ/kg);  $\Delta S$  – Entropia diferencial (kJ/kg.K).



**Figura 8.** Calor isostérico líquido de sorção ((A) ZB<sub>1</sub> e (C) ST<sub>3</sub>) e calor isostérico de sorção ((B) ZB<sub>1</sub> e (D) ST<sub>3</sub>) das farinhas de tapioca. Adsorção (○) e dessorção (△).

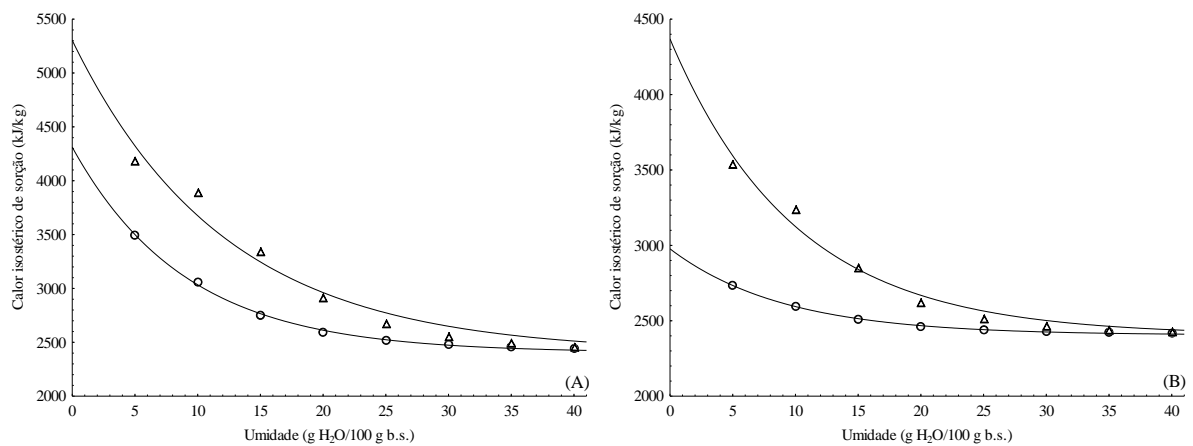
O modelo matemático proposto por Mulet et al. (1999) (Equação 14) se mostrou muito eficiente ( $R^2 > 0,97$ ) na predição do comportamento do  $Q_{st}$  em função da umidade de equilíbrio, para os processos de adsorção (Equação 25) e dessorção (Equação 26) da farinha de tapioca ZB<sub>1</sub> e para os processos de adsorção (Equação 27) e dessorção (Equação 28) da farinha de tapioca ST<sub>3</sub>. Os bons ajustes do modelo podem ser confirmados na Figura 9. Landfeld, Houska e Hoke (2008) também observaram boa aplicação deste modelo para arroz, fécula de batata e flocos de aveia.

$$Q_{st} = 1907,63. \exp (-0,11. X_e) + \lambda_{vap} \quad (25)$$

$$Q_{st} = 2898,81. \exp (-0,08. X_e) + \lambda_{vap} \quad (26)$$

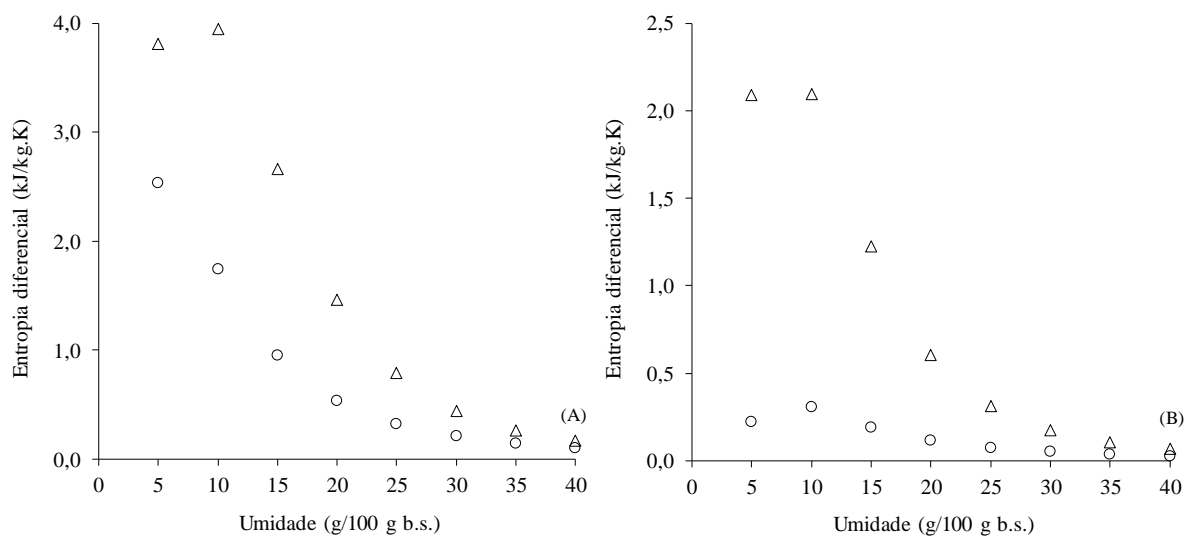
$$Q_{st} = 572,18. \exp (-0,11. X_e) + \lambda_{vap} \quad (27)$$

$$Q_{st} = 1964,59. \exp (-0,10. X_e) + \lambda_{vap} \quad (28)$$



**Figura 9.** Calor isostérico, em função da umidade de equilíbrio, para os processos de adsorção (○) e dessorção (△) de umidade das farinhas de tapioca (A) ZB<sub>1</sub> e (B) ST<sub>3</sub>.

Seguindo a mesma tendência do  $q_{st}$ , os valores de  $\Delta S$  foram maiores para o processo de dessorção (Figura 10). A magnitude desta diferença diminuiu com o aumento da umidade e as curvas de adsorção e dessorção praticamente se sobrepuseram para umidades superiores a 35 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. Esse comportamento indica que as moléculas de água apresentam maior mobilidade na dessorção, devido ao maior número de sítios de sorção disponíveis (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). Al-Muhtaseb, McMinn e Magee (2004) observaram comportamento semelhante para amido de batata e amidos com alto teor de amilose e amilopectina.



**Figura 10.** Entropia diferencial para os processos de adsorção (○) e dessorção (△) de umidade das farinhas de tapioca (A) ZB<sub>1</sub> e (B) ST<sub>3</sub>.

### Energia livre de Gibbs

Na Tabela 8 são apresentados os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas, em função da umidade de equilíbrio, para as diferentes condições de temperatura. É possível observar menores valores de  $\Delta G$  para a farinha ST<sub>3</sub>, os quais estão associados com os menores valores de  $q_{st}$ ,  $Q_{st}$  e  $\Delta S$ , desta farinha (Tabela 7).

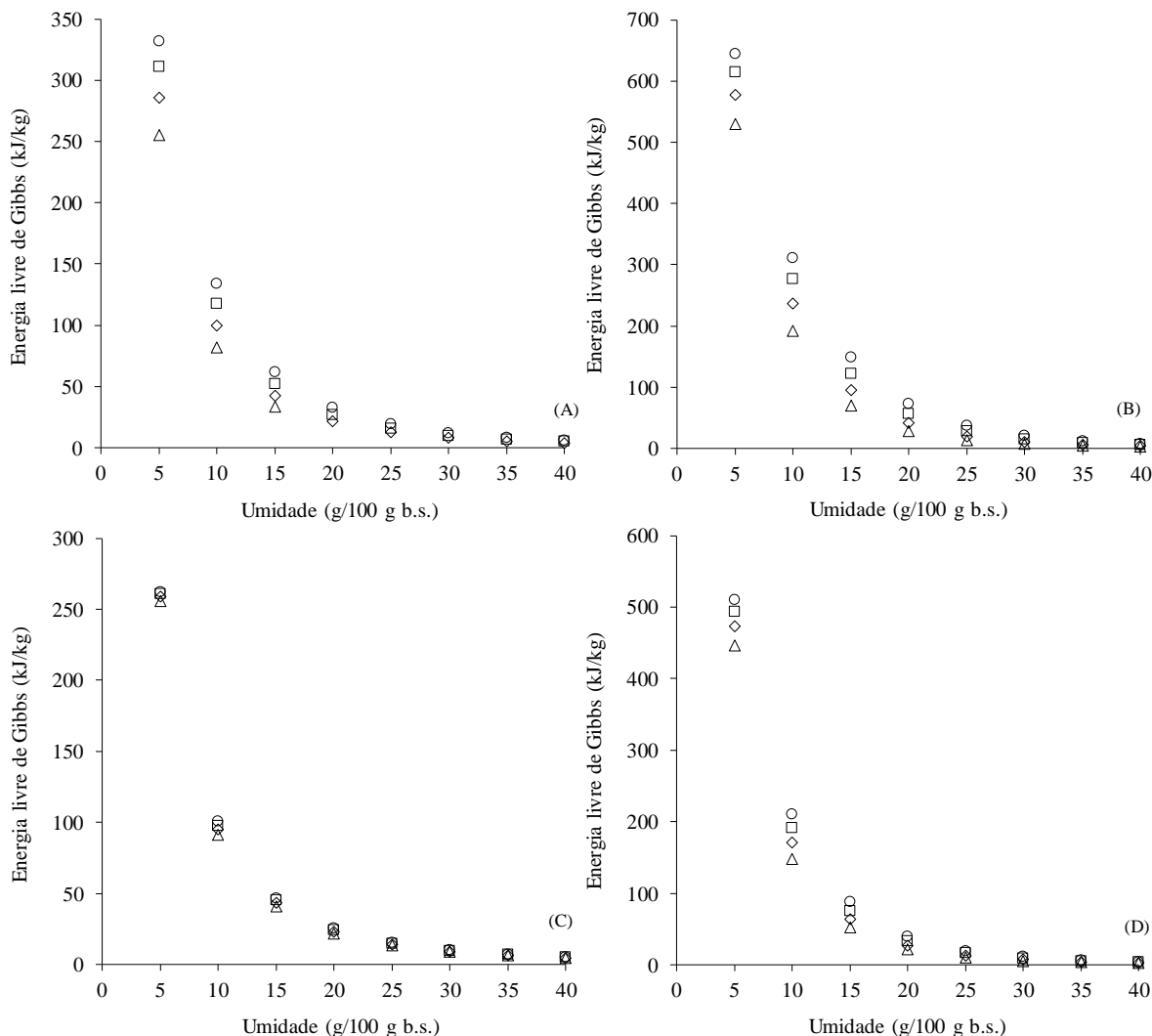
**Tabela 8.** Energia livre de Gibbs para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca em diferentes temperaturas.

Processo	$X_e$	Amostra/Temperatura/ $\Delta G$							
		Farinha ZB <sub>1</sub>				Farinha ST <sub>3</sub>			
		25°C	35°C	45°C	55°C	25°C	35°C	45°C	55°C
Adsorção	5	331,59	310,75	285,42	255,26	262,31	260,95	258,69	255,53
	10	133,95	117,39	99,79	81,65	100,51	97,78	94,71	91,31
	15	62,00	52,19	42,57	33,43	46,75	44,97	43,05	41,03
	20	32,66	26,95	21,57	16,65	25,34	24,24	23,09	21,89
	25	19,14	15,64	12,41	9,50	15,35	14,65	13,91	13,16
	30	12,18	9,90	7,82	5,96	10,08	9,61	9,11	8,61
	35	8,25	6,69	5,27	4,01	7,03	6,69	6,34	5,99
	40	5,87	4,75	3,73	2,84	5,13	4,88	4,62	4,36
Dessorção	5	644,49	615,43	577,62	529,38	510,19	493,79	472,90	447,03
	10	311,01	276,50	236,73	192,36	210,69	191,49	170,40	147,78
	15	149,39	122,60	95,56	69,78	87,79	75,52	63,39	51,75
	20	72,05	55,76	40,97	28,29	39,28	32,79	26,75	21,27
	25	36,67	27,47	19,60	13,21	19,57	16,11	12,98	10,21
	30	20,10	14,80	10,42	6,95	10,77	8,81	7,06	5,53
	35	11,82	8,63	6,04	4,00	6,43	5,24	4,19	3,27
	40	7,39	5,37	3,74	2,47	4,09	3,33	2,65	2,07

$X_e$  – umidade (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $\Delta G$  – Energia livre de Gibbs (kJ/kg).

Mudanças no valor de  $\Delta G$  estão geralmente associadas a mudanças na entalpia e na entropia (OULAHNA et al., 2012). De maneira geral, foi observado um decréscimo no valor de  $\Delta G$  com o aumento da temperatura, para um mesmo nível de umidade, indicando que os processos sorção de umidade das farinhas se tornam menos viáveis com o aumento da temperatura, tanto para a adsorção (Figuras 11A e 11C) quanto para a dessorção (Figuras 11B e 11D). Este comportamento foi mais evidente para a farinha ZB<sub>1</sub> devido à maior higroscopicidade. Adicionalmente, nota-se na Figura 11 que o decréscimo da variação de  $\Delta G$  com a temperatura foi mais pronunciada em níveis de umidade acima de 30 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.,

para ambas as farinhas. O comportamento evidenciado diverge do observado por Corrêa et al. (2017), para o processo de sorção de umidade de grãos de arroz, os quais observaram um aumento de  $\Delta G$  com a temperatura.



**Figura 11.** Energia livre de Gibbs para os processos de (A) adsorção – ZB<sub>1</sub>, (B) dessorção – ZB<sub>1</sub>, (C) adsorção – ST<sub>3</sub> e (D) dessorção – ST<sub>3</sub> de umidade das farinhas de tapioca. 25°C (○), 35°C (□), 45°C (◇) e 55°C (△).

Os valores positivos observados para  $\Delta G$  indicaram que tanto a adsorção quanto a dessorção de umidade das farinhas de tapioca são processos não-espontâneos. Para a dessorção este comportamento é esperado, uma vez que este processo requer adição de energia para ocorrer (reação endergônica) (OULAHNA et al., 2012)

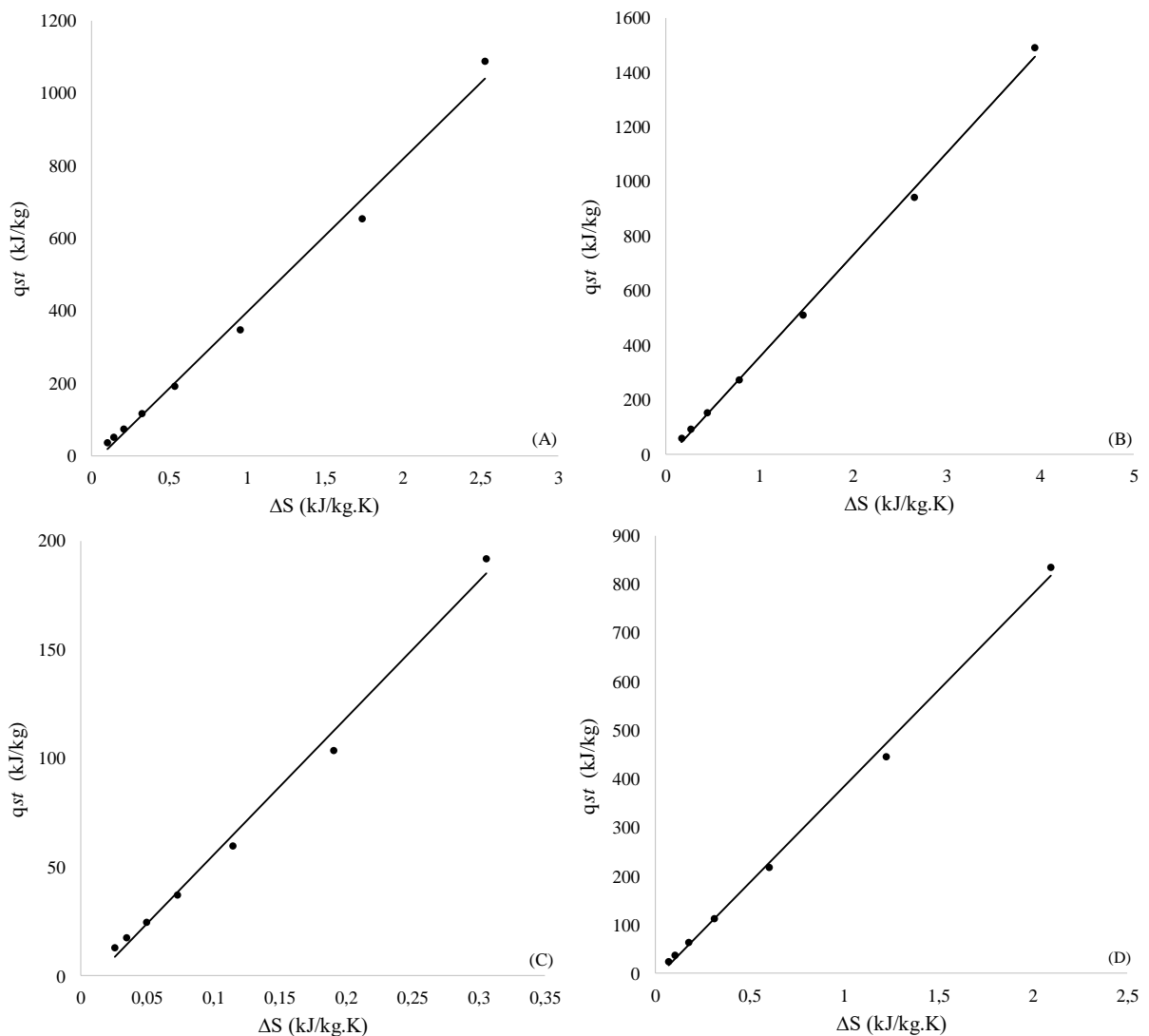
A não-espontaneidade observada para os processos de sorção das farinhas está de acordo com os valores de entalpia e entropia observados, pois, de acordo com a Equação 15 processos não-espontâneos ocorrem em três situações distintas: (i) a variação de entalpia é



positiva e a variação de entropia é negativa; (ii) a entalpia e a entropia são negativas mas o valor de  $q_{st}$  é menor do que  $T\Delta S$  ou (iii) as variações de entalpia e entropia são positivas, mas o valor de  $q_{st}$  é maior do que  $T\Delta S$ , que é o caso do presente estudo (OLIVEIRA et al., 2015).

### *Teoria da compensação entalpia-entropia*

Na Figura 12 são apresentadas as correlações entre a entalpia diferencial (calor isostérico líquido de sorção) e a entropia diferencial, para os processos de sorção de umidade das farinhas.



**Figura 12.** Relação entalpia-entropia para os processos de (A) adsorção – ZB<sub>1</sub>, (B) dessorção – ZB<sub>1</sub>, (C) adsorção – ST<sub>3</sub> e (D) dessorção – ST<sub>3</sub> de umidade das farinhas de tapioca.

Foi observada uma forte correlação linear e positiva entre  $q_{st}$  e  $\Delta S$  para os processos de sorção. Os valores do coeficiente de determinação, para os processos de adsorção (Figuras 12A

e 12C) e de dessorção (Figuras 12B e 12D) das farinhas ( $R^2 > 0,99$ ) asseguram a existência da compensação entalpia-entropia.

A teoria da compensação entalpia-entropia (ou teoria isocinética) é utilizada para avaliar fenômenos físicos e químicos em reações de sorção e indica que a compensação é função da natureza das interações entre o soluto e o solvente, e que a relação entalpia-entropia para determinados tipos de reação é linear (LABUZA, 1980; FERRO-FONTAN et al., 1982).

Por regressão linear das correlações  $q_{st} \times \Delta S$  (Figura 12) foram obtidas a temperatura isocinética ( $T_\beta$ ) (coeficiente angular) e a energia livre de Gibbs a  $T_\beta$  ( $\Delta G_\beta$ ) (coeficiente linear). O valor de  $T_\beta$  foi de 420,3 K (147,1°C) e 374,8 K (101,6°C) para os processos de adsorção e dessorção da farinha ZB<sub>1</sub>, respectivamente. Por sua vez, para a farinha ST<sub>3</sub>, os valores de  $T_\beta$  foram de 629,5 K (356,3°C) e 395,7 K (122,5°C) para a adsorção e a dessorção, respectivamente.

Segundo McMinn, Al-Muhtaseb e Magee (2005), valores de  $T_\beta$  superiores a 300 K são característicos de produtos com alto teor de açúcar e amido. Os valores de  $T_\beta$  das farinhas foram próximos aos valores observados por Polachini et al. (2016), para bagaço de mandioca (395,62 K) e Thys et al. (2010) para amido de pinhão (427,5 K).

Os valores de  $T_\beta$  foram superiores à média harmônica das temperaturas ( $T_{hm}$ ), cujo valor foi de 312,8 K (39,9°C). Assim, tanto a adsorção quanto a dessorção de umidade das farinhas de tapioca são processos considerados entálpicos (LEFFLER, 1955). Por sua vez, o valor de  $\Delta G_\beta$  para a adsorção foi de -23,9 kJ/kg e para a dessorção, de -19,5 kJ/kg, para a farinha ZB<sub>1</sub> e de -7,5 kJ/kg e -10,7 kJ/kg para a adsorção e dessorção da farinha ST<sub>3</sub>, respectivamente, o que revela que os processos ocorrem de forma espontânea, em  $T_\beta$  (OULAHNA et al., 2012).

### *Spreading pressure*

Para a determinação do *spreading pressure* ( $\pi$ ), a equação que representa a umidade de equilíbrio obtida pelo modelo de Oswin modificado (Tabela 1) foi substituída na Equação 21. Após o rearranjo e integração desta equação, o *spreading pressure* de água sorvida nas farinhas, para as diferentes temperaturas de estudo, foi calculado pela Equação 29, onde considerou-se  $k = 0, 1, \dots, 12$ , condição na qual foram observadas variações nos valores de  $\pi$  inferiores a 0,1%. Os valores de  $\pi$  calculados no intervalo  $0,10 \leq a_w \leq 1$ , para os processos de sorção de umidade das farinhas são apresentados na Tabela 9.

$$\pi = \frac{KT(a+bT)}{A_m} \left[ c(1-a_w)^{1/c} \left( \frac{a_w}{1-a_w} \right)^{1/c} {}_2F_1 \left( \frac{1}{c}, \frac{1}{c}; 1 + \frac{1}{c}; a_w \right) \right]^{a_w} \quad (29)$$

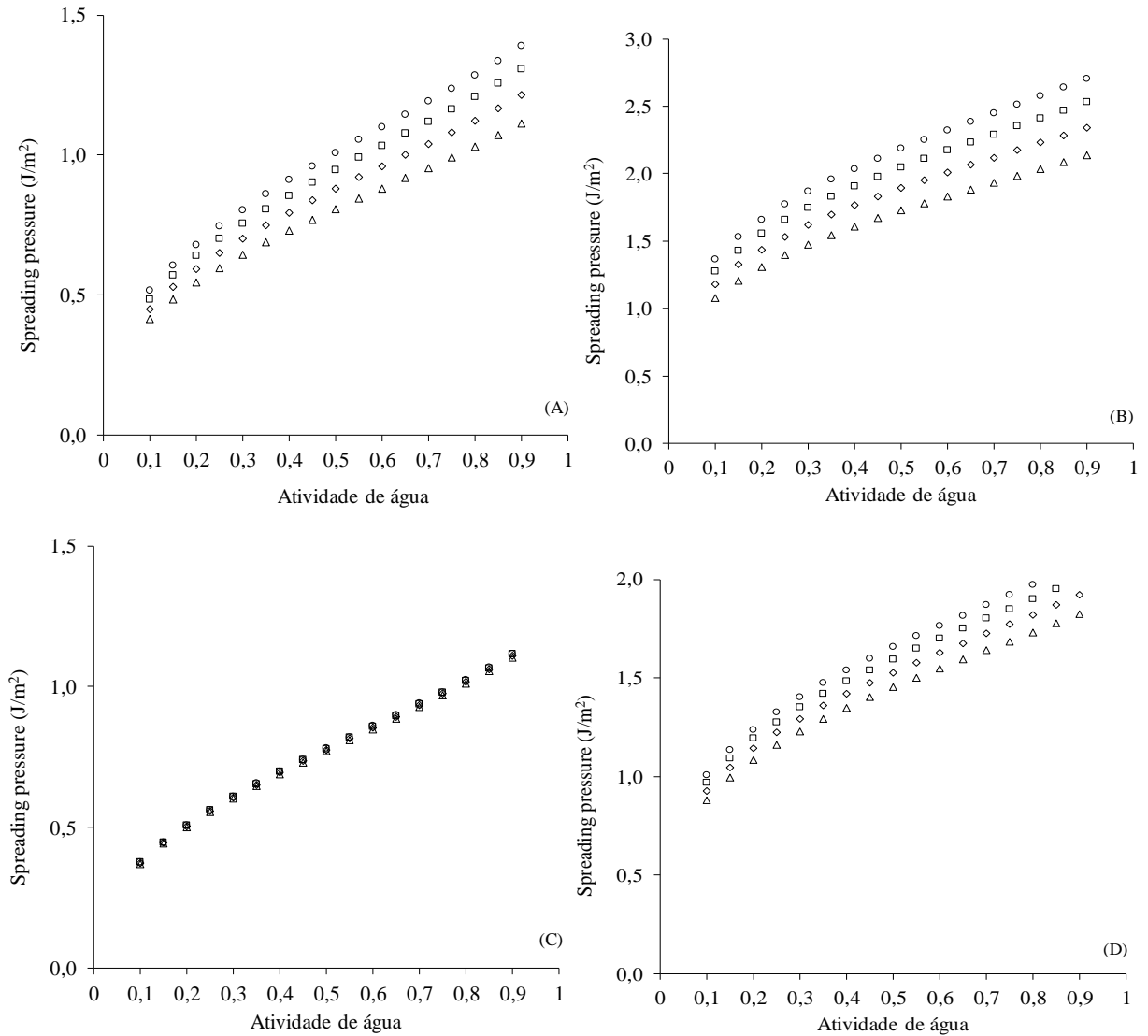
**Tabela 9.** *Spreading pressure* para os processos de sorção de umidade das farinhas de tapioca, nas diferentes temperaturas.

Processo	$a_w$	Amostra/Temperatura/ $\pi$							
		Farinha ZB <sub>1</sub>				Farinha ST <sub>3</sub>			
		25°C	35°C	45°C	55°C	25°C	35°C	45°C	55°C
Adsorção	0,10	0,52	0,49	0,45	0,41	0,38	0,38	0,37	0,37
	0,15	0,61	0,57	0,53	0,49	0,45	0,45	0,44	0,44
	0,20	0,68	0,64	0,59	0,54	0,51	0,51	0,50	0,50
	0,25	0,75	0,70	0,65	0,60	0,56	0,56	0,56	0,55
	0,30	0,80	0,76	0,70	0,64	0,61	0,61	0,61	0,60
	0,35	0,86	0,81	0,75	0,69	0,66	0,65	0,65	0,65
	0,40	0,91	0,86	0,80	0,73	0,70	0,70	0,69	0,69
	0,45	0,96	0,90	0,84	0,77	0,74	0,74	0,74	0,73
	0,50	1,01	0,95	0,88	0,81	0,78	0,78	0,78	0,77
	0,55	1,05	0,99	0,92	0,84	0,82	0,82	0,82	0,81
	0,60	1,10	1,03	0,96	0,88	0,86	0,86	0,85	0,85
	0,65	1,15	1,08	1,00	0,92	0,90	0,90	0,89	0,89
	0,70	1,19	1,12	1,04	0,95	0,94	0,94	0,93	0,93
	0,75	1,24	1,16	1,08	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97
	0,80	1,29	1,21	1,12	1,03	1,02	1,02	1,02	1,01
	0,85	1,34	1,26	1,17	1,07	1,07	1,07	1,06	1,05
0,90	1,39	1,31	1,21	1,11	1,12	1,12	1,11	1,10	
Dessorção	0,10	1,36	1,28	1,18	1,08	1,01	0,97	0,93	0,88
	0,15	1,53	1,43	1,32	1,21	1,14	1,09	1,05	1,00
	0,20	1,66	1,55	1,44	1,31	1,24	1,19	1,14	1,09
	0,25	1,77	1,66	1,53	1,40	1,33	1,28	1,22	1,16
	0,30	1,87	1,75	1,62	1,48	1,40	1,35	1,29	1,23
	0,35	1,96	1,83	1,69	1,54	1,47	1,42	1,36	1,29
	0,40	2,04	1,91	1,76	1,61	1,54	1,48	1,42	1,35
	0,45	2,11	1,98	1,83	1,67	1,60	1,54	1,48	1,40
	0,50	2,19	2,05	1,89	1,73	1,66	1,60	1,53	1,45
	0,55	2,25	2,11	1,95	1,78	1,71	1,65	1,58	1,50
	0,60	2,32	2,17	2,01	1,83	1,77	1,70	1,63	1,55
	0,65	2,38	2,23	2,07	1,88	1,82	1,75	1,68	1,59
	0,70	2,45	2,29	2,12	1,93	1,87	1,80	1,72	1,64
	0,75	2,51	2,35	2,17	1,98	1,92	1,85	1,77	1,68
	0,80	2,57	2,41	2,23	2,03	1,97	1,90	1,82	1,73
	0,85	2,64	2,47	2,29	2,08	2,03	1,95	1,87	1,78
0,90	2,71	2,53	2,34	2,14	2,08	2,01	1,92	1,83	

$a_w$  – atividade de água (adimensional);  $\pi$  – *Spreading pressure* (J/m<sup>2</sup>).

A variação de  $\pi$  em função da  $a_w$  está representada graficamente na Figura 13, onde é possível observar que há um aumento de  $\pi$  com o aumento da  $a_w$ . Adicionalmente, nota-se que

para um mesmo nível de  $a_w$ , o valor de  $\pi$  diminui com o aumento da temperatura, embora este fenômeno não seja evidente para o processo de adsorção da farinha ST<sub>3</sub>. Comportamento semelhante foi observado para mandioca (AVIARA; AJIBOLA, 2002; KOUA et al., 2014) e para fécula de mandioca (AYALA-APONTE, 2016).



**Figura 13.** *Spreading pressure* para os processos de (A) adsorção – ZB<sub>1</sub>, (B) dessorção – ZB<sub>1</sub>, (C) adsorção – ST<sub>3</sub> e (D) dessorção – ST<sub>3</sub> de umidade das farinhas de tapioca. 25°C (○), 35°C (□), 45°C (◇) e 55°C (△).

#### *Entalpia e entropia integral líquida de sorção*

A entalpia integral líquida ( $\Delta H_{in}$ ) para valores de  $\pi$  constantes e a entropia integral líquida ( $\Delta S_{in}$ ) determinada a 40°C (temperatura média de trabalho), em função da umidade de

equilíbrio, são apresentadas na Tabela 10. Estes valores são apresentados graficamente na Figura 14.

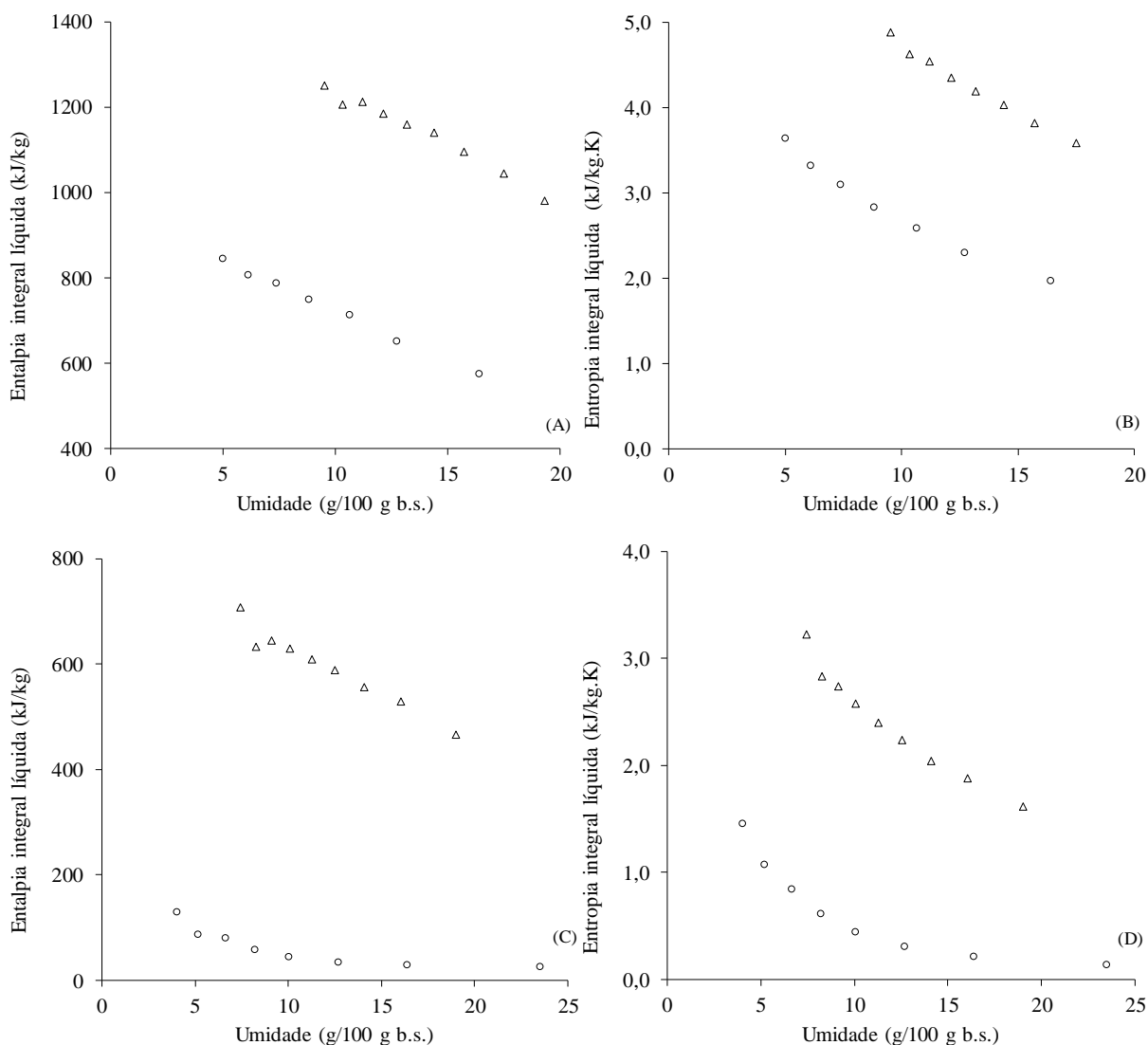
**Tabela 10.** Entalpia e entropia integral líquida para o processo de sorção de umidade das farinhas de tapioca.

Processo	Amostra/ Propriedades integrais					
	Farinha ZB <sub>1</sub>			Farinha ST <sub>3</sub>		
	$X_e$	$\Delta H_{in}$	$\Delta S_{in}$	$X_e$	$\Delta H_{in}$	$\Delta S_{in}$
Adsorção	5,02	844,49	3,64	4,01	129,20	1,45
	6,12	805,01	3,31	5,19	87,20	1,07
	7,37	787,65	3,09	6,63	79,95	0,84
	8,83	748,62	2,82	8,22	56,81	0,61
	10,65	711,45	2,58	10,05	43,64	0,44
	12,74	650,45	2,30	12,68	34,61	0,31
	16,42	573,42	1,97	16,41	29,04	0,21
	-	-	-	23,50	25,30	0,13
Dessorção	9,53	1250,51	4,88	7,41	708,22	3,22
	10,34	1206,31	4,62	8,24	633,04	2,83
	11,20	1212,73	4,54	9,13	644,40	2,74
	12,13	1184,24	4,35	10,08	629,02	2,58
	13,17	1159,86	4,18	11,27	608,70	2,39
	14,38	1138,98	4,03	12,52	589,35	2,24
	15,71	1095,07	3,82	14,09	556,19	2,04
	17,50	1043,67	3,58	16,06	528,71	1,88
	19,32	980,96	3,33	18,99	466,88	1,61

$X_e$  – umidade (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  $\Delta H_{in}$  – Entalpia integral líquida (kJ/kg);  $\Delta S_{in}$  – Entropia integral líquida (kJ/kg.K).

É possível observar a diminuição de  $\Delta H_{in}$  com o aumento de  $X_e$  (Figuras 14A e 14C). Este comportamento termodinâmico pode ser atribuído à saturação dos sítios ativos de sorção (umidade da monocamada) (FASINA; AJIBOLA; TYLER, 1999), uma vez que a água é mais facilmente adsorvida nos sítios ativos da superfície do produto, onde o teor de água é menor, atingindo o valor máximo de  $\Delta H_{in}$ . Esse valor máximo revela a maior interação da água com os constituintes da farinha e, conseqüentemente ligações de sorção mais fortes (BENADO; RIZVI, 1985). Com o aumento da umidade de equilíbrio, o valor de  $\Delta H_{in}$  diminui, o que é atribuído à formação de multicamadas (FASINA; AJIBOLA; TYLER, 1999). Esse comportamento indica que a interação água-sólido é mais forte que a interação entre as moléculas de água. De maneira geral, isso mostra que a entalpia integral do produto tenderá à entalpia da água livre, com o aumento da umidade de equilíbrio (BENADO; RIZVI, 1985). Comportamento semelhante foi observado para os processos de sorção de umidade de arroz (ARSLAN; TOGRUL, 2006a), de

amido de rizomas do lírio-do-brejo (ASCHERI et al., 2009) e de fécula de mandioca (AYALA-APONTE, 2016).



**Figura 14.** Entalpia integral líquida ((A) ZB<sub>1</sub> e (C) ST<sub>3</sub>) e entropia integral líquida ((B) ZB<sub>1</sub> e (D) ST<sub>3</sub>) das farinhas de tapioca. Adsorção (○) e dessorção (△).

Adicionalmente, é possível observar nas Figuras 14A e 14C que os valores de  $\Delta H_{in}$ , em determinado nível de umidade, durante o processo de dessorção das farinhas, são superiores em relação a adsorção. Esse comportamento pode ser justificado pela ruptura de cadeia ou inchaço irreversível do produto (BENADO; RIZVI, 1985).

Nas Figuras 14B e 14D é possível observar um decréscimo no valor de  $\Delta S_{in}$ , com o aumento da umidade de equilíbrio. Os valores mínimos de  $\Delta S_{in}$  foram observados em níveis de umidade superiores a 16 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. para o processo de adsorção e, superiores a 19 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. para o processo de dessorção para ambas as farinhas. Isso indica que nestes

níveis de umidade, as moléculas de água conseguem um arranjo mais ordenado dentro do sólido (umidade da monocamada), indicando a máxima estabilidade do produto, uma vez que representa menos água disponível para as reações de deterioração (BENADO; RIZVI, 1985).

Estes valores são superiores aos correspondentes à monocamada, obtidos pela equação de BET linearizada (Tabela 5). Comportamento semelhante foi observado por Koua et al. (2014) para a mandioca, os quais também observaram, para valores mínimos de entropia, umidades superiores à monocamada.

De maneira geral, é possível observar que os valores das propriedades termodinâmicas diferenciais ( $q_{st}$ ,  $Q_{st}$  e  $\Delta S$ ) e integrais ( $\Delta H_{in}$  e  $\Delta S_{in}$ ) foram de menor ordem de grandeza para a farinha ST<sub>3</sub>. Isso pode ser justificado pela menor área superficial deste produto em relação à farinha ZB<sub>1</sub>, como mencionado anteriormente (Figura 4).

## 6 CONCLUSÃO

A pesquisa confirmou que as diferenças nas etapas de processamento da farinha de tapioca conferem ao produto composição e granulometria distintas; embora o produto apresente o amido como constituinte majoritário.

A avaliação higroscópica revelou isotermas de sorção de umidade do tipo II para as duas farinhas de tapioca estudadas, porém a redução de umidade com o aumento da temperatura (25-55°C) foi bem mais representativa para a farinha da Zona Bragantina (ZB) (mais expandida). Adicionalmente, foi observado um decréscimo no valor da umidade da monocamada das farinhas, com o aumento da temperatura.

A estimativa do tempo de armazenamento das farinhas de tapioca indicou que se 500 g da farinha ZB forem embalados em filme PEBD e armazenados a 38°C e 90% de UR, o produto terá a sua estabilidade microbiológica assegurada por até 24 dias; sendo que no caso da farinha de Santarém (ST) este tempo será de 31 dias.

O modelo de Oswin modificado, o qual contempla o efeito da temperatura, mostrou-se eficiente na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade das duas farinhas de tapioca, na faixa de temperatura estudada (25-55°C).

O calor isostérico de sorção e a entropia de sorção foram maiores para o processo de dessorção das farinhas, porém esta diferença deixou de existir para umidades superiores a 30 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.

A energia livre de Gibbs apresentou valores positivos para os processos de adsorção e dessorção de umidade das farinhas, o que revela a não-espontaneidade dos processos de sorção, na faixa de temperatura de 25°C a 55°C.

A teoria da compensação entalpia-entropia indicou que, tanto o processo de adsorção quanto o processo de dessorção de umidade das farinhas de tapioca são regidos pela entalpia.

A entalpia e a entropia integral líquida de sorção apresentaram um decréscimo com o aumento da umidade das farinhas.

A farinha ZB apresentou maior higroscopicidade, menor tempo de armazenamento e propriedades termodinâmicas com valores de maior ordem de grandeza, quando comparada com a farinha ST.



## REFERÊNCIAS

AACC – AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **AACC International Approved methods**. 9th ed. St. Paul, 1995. 1200 p.

ADEBOWALE, A. A.; SANNI, L. O. Effects of solid content and temperature on viscosity of tapioca meal. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 3, p. 573-578, 2013.

ADEBOWALE, A. A.; SANNI, L. O.; ONITILLO, M. O. Chemical composition and pasting properties of tapioca grits from different cassava varieties and roasting methods. **African Journal of Food Science**, v. 2, n. 7, p. 77-82, 2008.

ADEBOWALE, A. A.; SANNI, L. O.; AWONORIN, S.; DANIEL, I.; KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 448-452, 2007.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 6, p. 1547-1549, 1986.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part II: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.

ALVES, R. M. V.; ITO, D.; CARVALHO, J. L. V.; MELO, W. F.; GODOY, R. L. O. Stability of biofortified sweet potato flour. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, n. 1, p. 59-71, 2012.

ALVES, R. N. B; MODESTO JÚNIOR, M. S. Custo e rentabilidade do processamento de farinha de tapioca no Distrito de Americano, município de Castanhal, Pará. **Amazônia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 8, n. 15, p. 7-16, 2012.

ALVES, R. N. B; MODESTO JÚNIOR, M. S. Impacto econômico-financeiro de inovações no processamento da farinha de tapioca, em Santa Isabel do Pará: um estudo de caso no distrito de Americano. **Amazônia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 9, n. 17, p. 109-120, 2013.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of Analysis**. 16th ed., 3<sup>rd</sup> rev. Washington, 1997. 850 p.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. Modelling of water sorption 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.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. Moisture sorption behavior and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. **Biosystems Engineering**, v. 95, n. 2, p. 181-195, 2006a.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. **Journal of Stored Products Research**, v. 42, n. 2, p.112-135, 2006b.

ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.; MATSUURA, F. C. A. U. Elaboração de pellets de farinha de rapa de mandioca por extrusão termoplástica (escala piloto e industrial). **Alimentaria**, v. 37, n. 309, p.101-106, 2000.

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Food Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. Thermodynamics 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.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 2, p.107-113, 2002.

AYALA-APONTE, A. A. Thermodynamic properties of moisture sorption in cassava flour. **DYNA**, v. 83, n. 197, p. 139-145, 2016.

BELEIA, A.; BUTARELO, S. S.; SILVA, R. S. F. Modeling of starch gelatinization during cooking of cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Food Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 400-405, 2006.

BELL, L. N.; LABUZA, T. P. **Moisture sorption**: practical aspects of isotherm measurement and use. 2nd ed. American Association of Cereal Chemists: Minnesota, 2000. p. 33-56.

BENADO, A. L.; RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of water in rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 2, p. 101-105, 1985.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, n. 3-4, p. 405-415, 1996.

BLAHOVEC, J.; YANNIOTIS, S. Modified classification of sorption isotherms. **Journal of food Engineering**, v. 91, n. 1, p. 72-77, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 23. Regulamento técnico de identidade e qualidade dos produtos amiláceos derivados da raiz da mandioca. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 14 dez. 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Normas Técnicas Especiais - Amidos e Féculas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 jul. 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 360. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 dez. 2003.

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

CADDEN, A. M. Moisture sorption characteristics of several food fibers. **Journal of Food Science**, v. 53, n.1, p. 1150-1155, 1988.

CAURIE, M. A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods. **Journal of Food Technology**, v. 6, n.1, p. 85-93, 1970.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologias, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. São Paulo: Fundação Cargill, 2003. 711 p.

CHEN, C.; MOREY, R. V. Comparison of four EMC/ERH equations. **Transactions of the ASABE**, v. 32, n. 3, p. 983-990, 1989.

CHINNAN, M. S.; BEUCHAT, L. R. Sorption isotherms of whole cowpeas and flours. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 18, p. 83-88, 1985.

CHISTÉ, R. C.; CARDOSO, J. M.; SILVA, D. A.; PENA, R. S. 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.; MATHIAS, E. A.; RAMOA JÚNIOR, A. G. A. (2006). Quality of cassava flour from a dry group. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 861-864, 2006.

CHISTÉ, R. C.; SILVA, P. A.; LOPES, A. S.; PENA, R. S. Sorption isotherms of tapioca flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 870-874, 2012.

CONAB – COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Mandioca**. Safra 03/2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br>. Acesso em: 21 out. 2016.

CORRÊA, P. C.; MARTINS, D. S. R.; MELO, E. C. **Umigrãos**: Programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1995. 10 p.

CORRÊA, P. C.; MARTINS, J. H.; CHRIST, D.; MANTOVANI, B. H. M. Curvas de dessecção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2, n. 1, p. 75-79, 1998.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D. Thermodynamic properties of drying process and water absorption of rice grains. **CyTA- Journal of Food**, v. 1, n. 2, p. 204-210, 2017.

CORRÊA, P.; OLIVEIRA, G.; SANTOS, E. Thermodynamic properties of agricultural products processes. In: SAHIN, S.; SUMNU, S. G. (Eds.). **Physical properties of foods**. Florida: CRC Press, 2012. p. 131-142.

COSTA, T. S.; CARMO, J. R.; PENA, R. S. Powdered tucupi condiment: sensory and hygroscopic. **Food Science and Technology**, Epub July 31, 2017.

COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A. J. The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 3, p. 660-667, 2010.

DECAGON DEVICES. **Vapor Sorption Analyzer: Operator's Manual**. Washington: Decagon Devices, 2015. 95 p.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 4, p. 692- 700, 2006.

DRAPER, N.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 736 p.

FAJARDO, J. D. V.; SOUZA, L. A. G.; ALFAIA, S. S. Características químicas de solos de várzeas sob diferentes sistemas de uso da terra, na calha dos rios baixo Solimões e médio Amazonas. **Acta amazônica**, v. 39, n. 4, p. 731-740, 2009.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT statistical database. 2013. Disponível em: <http://faostat.fao.org/>.

FARIAS, J. F.; FERREIRA, M. F.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; BONA, E. Obtenção de isotermas de sorção de água para a farinha de mandioca. **Revista Brasileira de Pesquisa em Alimentos**, v. 1, n. 2, p. 83-87, 2010.

FASINA, O.; AJIBOLA, O. O.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and Gari. **Journal of Food Process Engineering**, v. 22, n. 6, p. 405-418, 1999.

FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1553-1570, 1997.

FELIPE, F. I.; ALVES, L. R. A.; VIEIRA, R. M. **Fécula de mandioca: produção na Tailândia versus Brasil**. Editorial Agroanalysis, 2013. p. 28.

FERREIRA FILHO, J. R.; SILVEIRA, H. F.; MACEDO, J. J. G.; LIMA, M. B.; CARDOSO, C. E. L. **Cultivo, processamento e uso da mandioca: instruções práticas**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2013. 34 p.

FIALHO, J. F.; VIEIRA, E. A. **Mandioca no cerrado: orientações técnicas**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2011. 208 p.

FERRO-FONTAN, C. F.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of a model for water Sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, n. 5, 1590-1594, 1982.

FONTANA, A. J.; CAMPBELL, C. S. Water activity. In: NOLETT, L. M. L. (Ed.). **Handbook of Food Analysis: Physical characterization and nutrient analysis**. Florida: CRC Press, 2004. p. 39-42.

FRANCK, H.; CHRISTIAN, M.; NÖEL, A.; BRIGITTE, P.; JOSEPH, H. D.; CORNET, D.; MATHURIN, N. C. Effects of cultivar and harvesting conditions (age, season) on the texture and taste of boiled cassava roots. **Food Chemistry**, v. 126, n. 1, p. 127-133, 2011.

FUKUDA, W. M. G.; IGLESIAS, C.; FUKUDA, C.; CALDAS, R. C. Melhoria Participativa. In: SOUZA, L. S.; FARIAS, A. R. N.; MATTOS, P. L. P.; FUKUDA, W. M. G. (Eds.). **Aspectos socioeconômicos e agrônômicos da mandioca**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2006. p. 751-780.

GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 4, p. 680-680, 2000.

GIESE, J. Water activity: the new critical measurement. **Food Technology**, v. 51, p. 93, 1997.

HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E.; CULTER, J., D. 3rd ed. **Plastics packaging - properties, processing, applications and regulations**. Cincinnati: Munich Hanser, 2016. 467 p.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola em 2016 – Mandioca**. Servidor de arquivos. Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br. Acesso em: 21 out. 2016.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, C. **Handbook of Isotherms**. New York: Academic Press, 1982. 360 p.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Isothermic heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II – Hysteresis and heat of sorption comparison with B.E.T. Theory. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 9, p. 123-127, 1976a.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Isothermic heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part I – Analysis of the differential heat curves. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 9, p. 116-122, 1976b.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. **Journal of Food Technology**, v. 11, p. 91-101, 1976.

IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11, p. 109-116, 1976c.

IITA – INTERNATIONAL INSTITUTE OF TROPICAL AGRICULTURE. **Cassava in Tropical Africa: a Reference manual**. Nigeria: IITA Ibadan, 2007. 184 p.

JAMALI, A.; KHOUHILA, M.; MOHAMED, L.; JAOUHARI, J. T.; IDLIMAM, A.; ABDENOURI, A. Sorption isotherms of *Chenopodium ambrosioides*, leaves at three temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 72, n. 1, p. 77-84, 2006.

JAYAS, D. S.; MAZZA, G. Comparison of five three-parameter equations for the description of adsorption data of oats. **Transactions of the ASABE**, v. 36, p. 119-125, 1993.

JAY, M. J. **Microbiologia de alimentos**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 711 p.

KAPSALIS, J. G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. (Eds.). **Water Activity: Theory and Applications to Food**, New York: Marcel Dekker, 1987. p. 173-213.

KAYA, S. KAHYAOGU, T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 2, p. 200-207, 2005.

- KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 2, p. 139-147, 2006.
- KOUA, B. K.; KOFFI, P. M. E.; GHABA, P.; TOURE, S. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 9, p. 1711-1723, 2014.
- KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976.
- KULCHAN, R.; BOONSUPHIP, W.; SUPPAKUL, P. Shelf life prediction of packaged cassava-flour-based baked product by using empirical models and activation energy for water vapour permeability of polyolefin films. **Journal of Food Engineering**, v. 100, n. 3, p. 461-467, 2010.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (Eds.). **Water activity in foods: fundamentals and applications**, Ames: Wiley-Blackwell, 2007. p.109-154.
- LABUZA, T. P. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 4, p. 348-358, 1984.
- LABUZA, T. P. Enthalpy/entropy compensation in foods reactions. **Food Technology**, v. 34, p. 67-77, 1980.
- LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v. 22, n. 3, p. 15-24, 1968.
- LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low moisture and intermediate moisture foods. **Food Technology**, v. 24, n. 5, p. 35-42, 1970
- LADEIRA, T. M. S.; PENA, R. S. Propriedades físico-químicas e tecnológicas dos polvilhos azedos de três cultivares de mandioca. **Alimentos e Nutrição**, v. 22, n. 4, p. 631-640, 2011.
- LANDFELD, A.; HOUSKA, M.; HOKE, K. Sorption and thermal properties of rice, potato starch and oat flakes. **Czech Journal of Food Sciences**, v. 26, n. 6, p. 413-420, 2008.
- LEFFLER, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 1202-1231, 1955.
- LEWIS, G. N.; RANDALL, M. **Thermodynamics**. 2nd ed. New York: Mcraw-Hill, 1961.
- LITCHFIELD, B. J.; OKOS, M. Moisture diffusion in pasta during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 17, p. 117-142, 1992.
- 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.

- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thin-layer drying characteristic of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.
- MAZZA, G. Thermodynamic considerations of water vapour sorption by horseradish roots. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 13, p. 13-17, 1980.
- MAZZA, G.; LeMAGUER, M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa* L.). **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 11, n. 4, 189-193, 1978.
- McLAUGHLIN C. P.; MAGEE T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 35, n. 3, p. 267-280, 1998
- McMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, n. 5, p. 505-510, 2005.
- McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Studies on the effect of temperature on the moisture sorption characteristics of potatoes. **Journal of Food Process Engineering**, v. 22, p. 113-128, 1999.
- MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 4, p. 402-406, 2006.
- MILDE, L. B.; RAMALHO, L. A.; PUPPO, M. C. Gluten-free bread based on tapioca starch: texture and sensory studies. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 888-896, 2010.
- MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 557-566, 2006.
- MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. Nutritional Value of Cassava for Use as a Staple Food and Recent Advances for Improvement. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 8, n. 3 p. 81-94, 2009.
- MONTANUCI, F. D.; JORGE, L. M. M.; JORGE, R. M. M. Kinetic, thermodynamic properties, and optimization of barley hydration. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 4, p. 690-698, 2013.
- MÜHLEN S. G.; MARTINS S. D.; ANDO, A. Variabilidade genética de etnovarietades de mandioca, avaliada por marcadores de DNA. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 2, p. 319-328, 2000.
- 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.
- NWOKOCHA, L. M.; AVIARA. N. A.; SENAN, C.; WILLIAMS, P. A. A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 3, p. 362-367, 2009.
- OLIVEIRA JÚNIOR, J. O. L.; BARBOSA, F. J.V.; FUKUDA, C. SOUSA, L. S.; LEITE, F. L. C.; NEVES, A. C.; ARAÚJO, F. S. Recomendações técnicas de manejo para o cultivo da

mandioca em agricultura familiar no meio-Norte do Brasil. **Circular técnica**, v. 41, n. 1, p. 1-6, 2005.

OLIVEIRA, G. H. H.; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. Modelling and thermodynamic properties of the drying of strawberries. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 314-321, 2015.

OLIVEIRA, M. A.; MORAES, P. S. B. Características físico-químicas, cozimento e produtividade de mandioca cultivar IAC 576-70 em diferentes épocas de colheita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 3, p.837-843, 2009.

OSUNDAHUNSI, O. F.; SEIDU, K. T.; MUELLER, R. Dynamic rheological and physicochemical properties of annealed starches from two cultivars of cassava. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 1916-1921, 2011.

OULAHNA, D.; HEBRARD, A.; CUQ, B.; ABECASSIS, J.; FAGES, J. Agglomeration of durum wheat semolina: Thermodynamic approaches for hydration properties measurements. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 619-626, 2012.

OYEWOLE, O. B.; OBIEZE, A. M. Improving traditional cassava processing for nutritional enhancement. In: International Workshop on Food-Based Approaches for a Healthy Nutrition, 2, 1995, Ouaga dougouwu, **Proceedings...** pp. 369-382, 1995.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 18, n. 1, p. 63-76, 1992.

PADMAJA, G.; BALAGOPAL, C.; POTTY, V. P. Polyfenols and vascular streaking in cassava. **Cassava Newsletter**, n. 10, p. 5-6, 1982.

PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; 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.

PFOST, H. B.; MOURER, S. G.; CHUNG, D. S.; MILLIKEN, G. A. **Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains**. Saint Joseph: ASAE, 1976. 11 p.

POLACHINI, T. C.; BETIOL, L. F. F.; LOPES-FILHO, J. F.; TELIS-ROMERO, J. Water adsorption isotherms and thermodynamic properties of cassava bagasse. **Thermochimica Acta**, v. 632, n. 20, p. 79-85, 2016.

POONGODI VIJAYAKUMAR, T.; BOOPATHY, P. Optimization of ingredients for noodle preparation using response surface methodology. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 870-874, 2012.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering Properties of Foods**. New York: Marcel Dekker, 1995. 544 p.

REILLY, K.; GOMEZ-VASQUEZ, R.; BUSCHMAN, H.; TOHME, J.; BEECHING, J.R. Oxidative stress responses during cassava postharvest physiological deterioration. **Plant Molecular Biology**, v. 53, n. 5, p. 669-685, 2003.



RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, J.; BESSA, V. Kinetics and thermodynamic properties of the drying process of sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) grains. **African Journal of Agricultural Research**, v. 9, n. 32, p. 2453-2462, 2014.

RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Analysis of the sorption characteristics of amaranth starch. **Journal of Food Engineering**, v. 42, p. 51-57, 1999.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A.; RIZVI, S. S. H; DUTTA, A. K. (Eds.). **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 133-214.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. 2 ed. Embalagens Plásticas Flexíveis. Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ ITAL, 2017. 432 p.

SHARMA, P.; SINGH, R. R. B.; SINGH, A. K.; PATEL, A. A.; PATIL, G. R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use Basundi mix. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 42, n. 1, p. 441-445, 2009.

SILVA, H. S. A.; OLIVEIRA, S. A. S.; HADDAD, F. Uso de imagens digitalizadas em metodologias de seleção para resistência à podridão radicular de mandioca. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 54, n. 1, p. 1-19, 2011.

SILVA, J. A. **Tópicos da tecnologia dos alimentos**. São Paulo: Varela, 2000. 240 p.

SILVA, P. A.; CUNHA, R. L.; LOPES, A. S.; PENA, R. S. Caracterização de farinhas de tapioca produzidas no estado do Pará. **Ciência Rural**, v. 43, n. 1, p. 185-191, 2013a.

SILVA, P. A.; CUNHA, R. L.; LOPES, A. S.; PENA, R. S. Obtenção da farinha de tapioca: parte 1- avaliação do processo. **Boletim do CEPPA**, v. 31, n. 1, 2013b.

SMITH, S. D. Quantifying color variation: improved formulas for calculating hue with segment classification. **Applications in Plant Sciences**, v. 2, n. 3, p. 1-7, 2014.

SOUZA, J. M. L.; ÁLVARES, V. S.; LEITE, F. M. N.; REIS, F. S.; FELISBERTO, F. A. V. Caracterização físico-química de farinhas oriundas de variedades de mandioca utilizadas no Vale do Juruá, Acre. **Acta amazônica**, v. 38, n. 4, p. 761-766, 2008.

SOUZA, T. C. L.; SOUZA, H. A. L.; PENA, R. S. A rapid method to obtaining moisture sorption isotherms of a starchy product. **Stärke**, v. 65, n. 5-6, p. 433-436, 2013.

STATSOFT INC. **Statistica Kernel Release 7.1.**: Computer program manual. Tulsa, 2006. software.

**TACO (Tabela brasileira de composição de alimentos)**. (versão 2). 2 ed. Campinas: UNICAMP/NEPA, 2006. 113 p.

TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, n. 2, p. 49-56, 2000.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying – A new model. **Transactions of the ASAE**, v. 24, p. 582-586, 1968.

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, p. 468-473, 2010.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KARINOS, D.; SARAVACOS, D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 350-363, 1990.

UKPABI, U. J.; OBASI, S. C.; OKPORIE, P. J.; EGESI, C. Possible minimal post-processing losses of pro-vitamin A and ascorbic acid in short-term stored wholesome cassava flour. **American Journal of Food Science and Nutrition**, v. 1, n. 1, p. 12-17, 2014.

VIGANÓ, J. **Propriedades termodinâmicas de adsorção de água e cinética de secagem de subprodutos da industrialização de abacaxi (*Ananás comosus* L.): casca e cilindro central**. 2012. 88 f. Dissertação (Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. São José do Rio Preto, 2012.

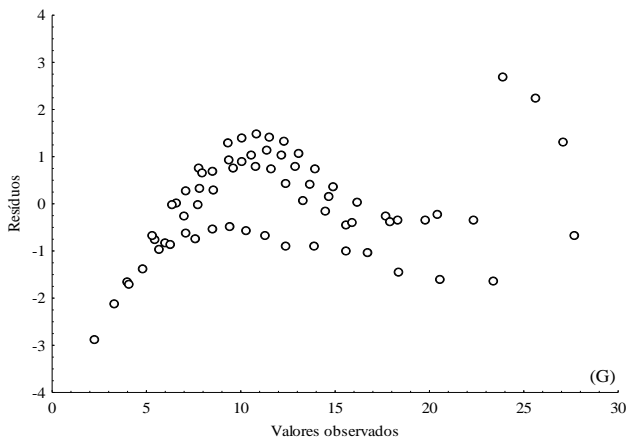
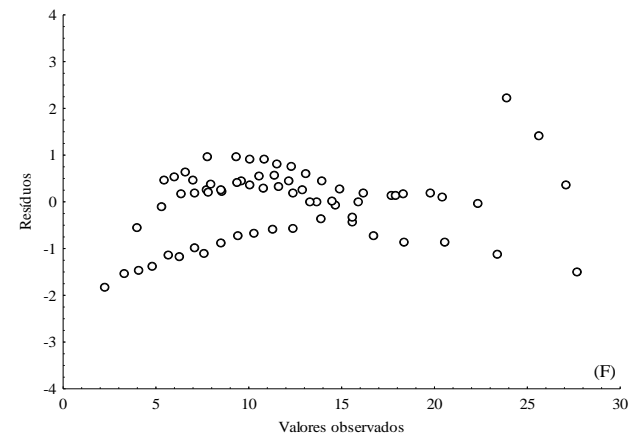
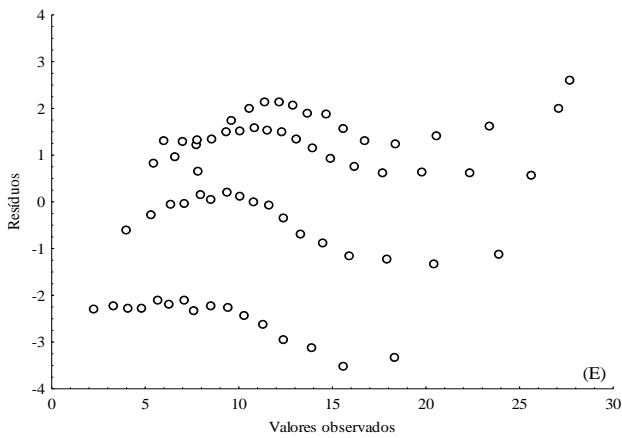
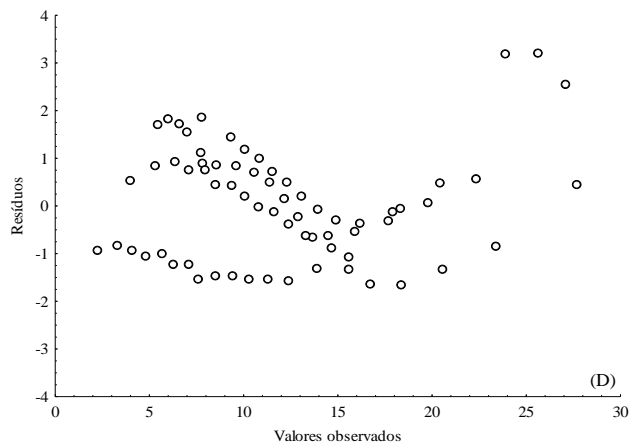
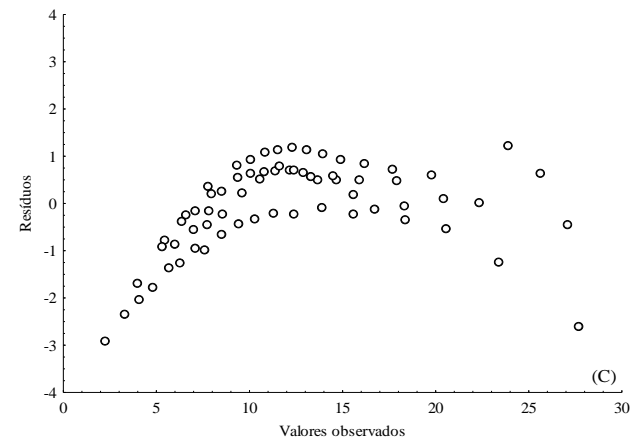
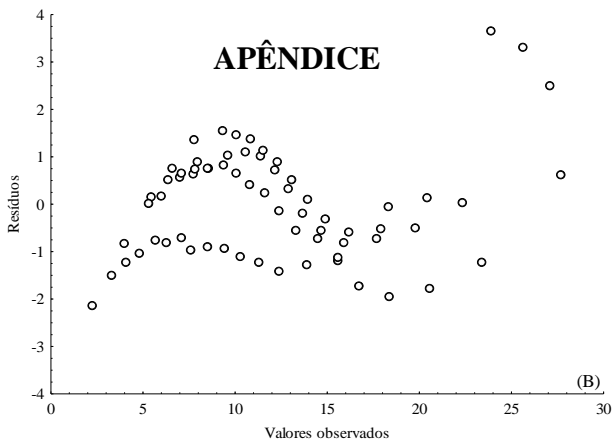
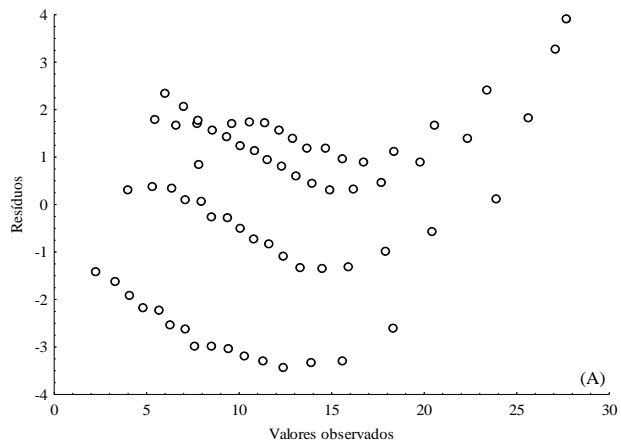
WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269-287, 1991.

WENHAM, J. S. Nutritional characteristics of cassava based flours. **Journal of Roots Crops**, v. 31, n. 1, p. 40-49, 2005.

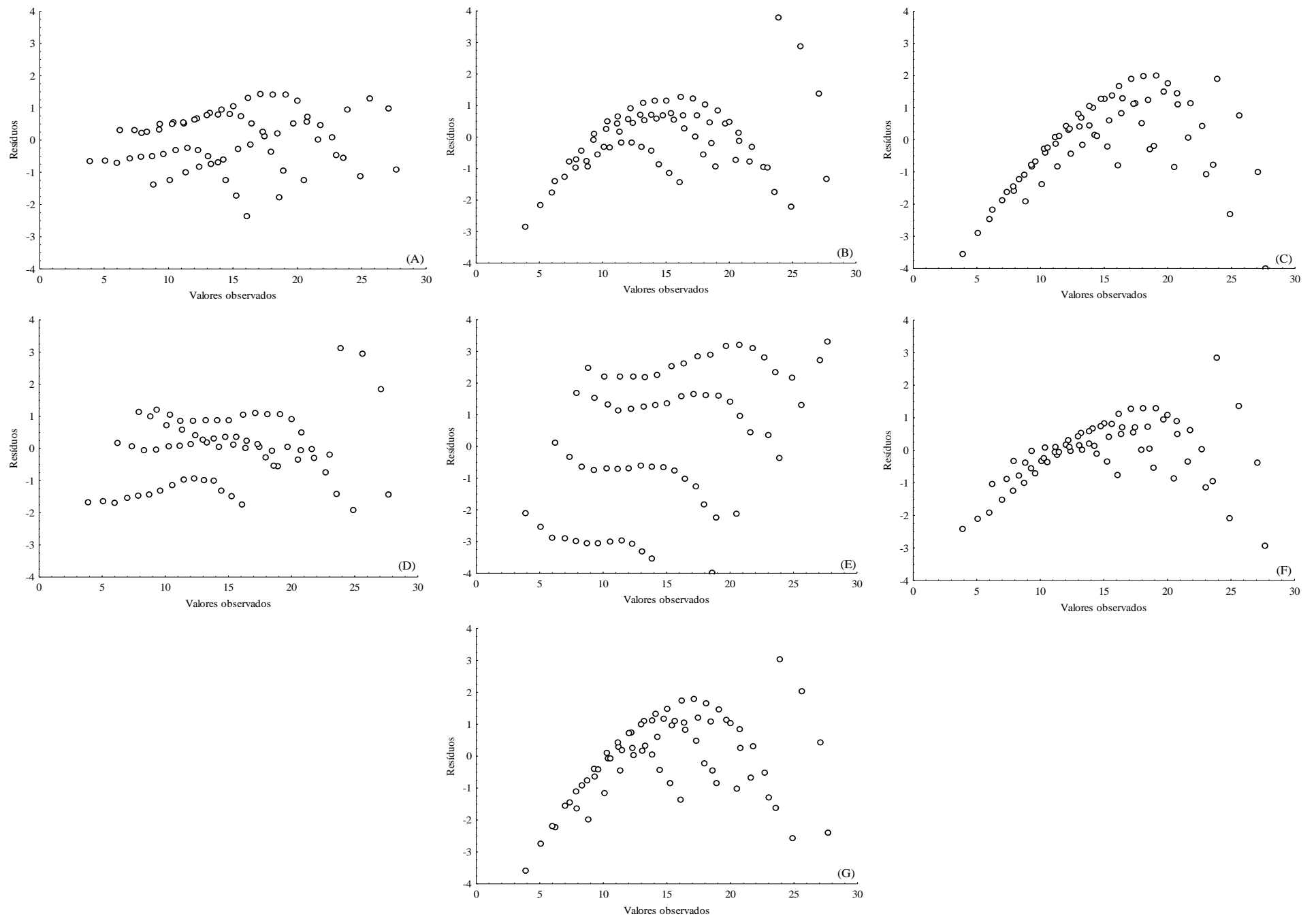
WOLF, M.; WALKER, J. E.; KAPSALIS, J. G. Water vapour sorption hysteresis in dehydrated foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 1073-1077, 1972.

YANNIOTIS, S.; BLAHOVEC, J. Model analysis of sorption isotherms. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 42, n. 10, p. 1688-1695, 2009.

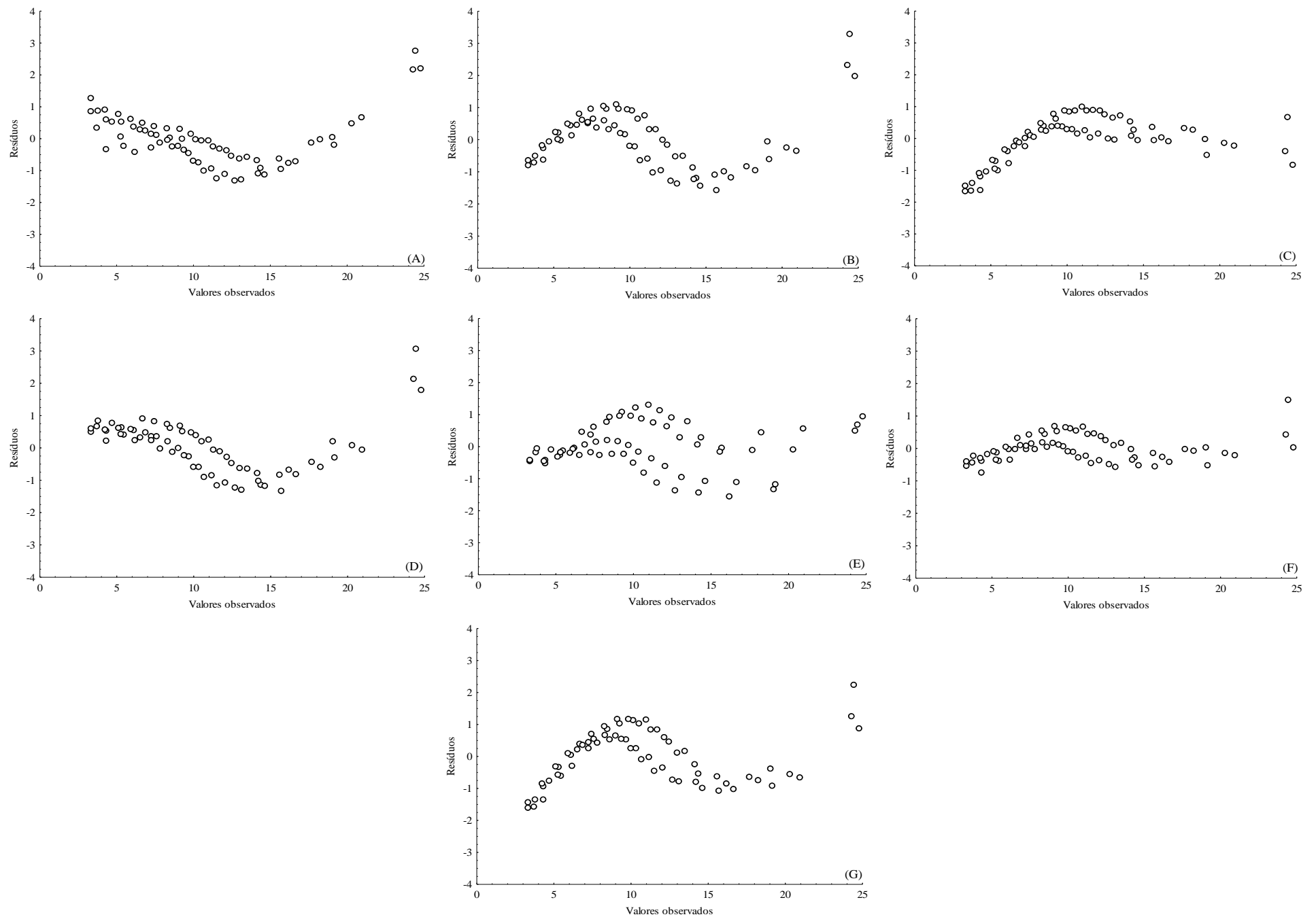
# APÊNDICE



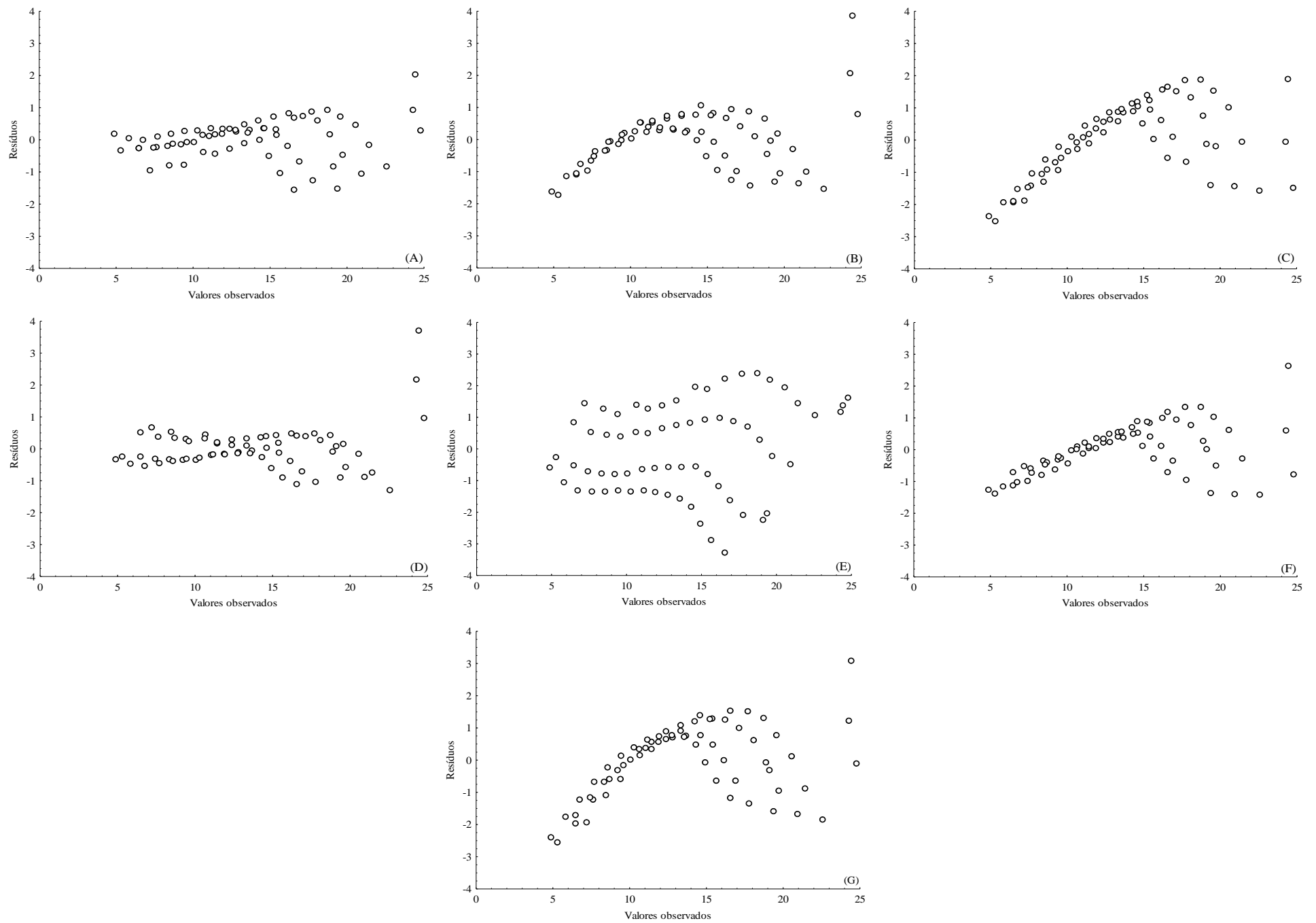
**Apêndice 1.1** – Análise de resíduos para a modelagem matemática das isotermas de adsorção da farinha de tapioca ZB<sub>1</sub> nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. (A) Chung-Pfost modificado, (B) Copace, (C) Halsey modificado, (D) Henderson modificado, (E) GAB modificado, (F) Oswin modificado e (G) Sigma Copace.



**Apêndice 1.2** – Análise de resíduos para a modelagem matemática das isotermas de dessecção da farinha de tapioca ZB<sub>1</sub> nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. (A) Chung-Pfost modificado, (B) Copace, (C) Halsey modificado, (D) Henderson modificado, (E) GAB modificado, (F) Oswin modificado e (G) Sigma Copace.



**Apêndice 1.3** – Análise de resíduos para a modelagem matemática das isotermas de adsorção da farinha de tapioca ST<sub>3</sub> nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. (A) Chung-Pfost modificado, (B) Copace, (C) Halsey modificado, (D) Henderson modificado, (E) GAB modificado, (F) Oswin modificado e (G) Sigma Copace.



**Apêndice 1.4** – Análise de resíduos para a modelagem matemática das isotermas de dessecção da farinha de tapioca ST<sub>3</sub> nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. (A) Chung-Pfost modificado, (B) Copace, (C) Halsey modificado, (D) Henderson modificado, (E) GAB modificado, (F) Oswin modificado e (G) Sigma Copace. 77