

ISOTERMAS DE SORÇÃO DAS ESPIGAS DE MILHO: OBTENÇÃO E MODELAGEM

PAULO CÉSAR CORRÊA¹, OSVALDO RESENDE², DEISE MENEZES RIBEIRO³

¹Eng^o. Agrônomo, D.S., Professor Adjunto, DEA, Universidade Federal de Viçosa. CEP. 36570-000 Viçosa, MG. E-mail: copace@ufv.br (autor para correspondência).

²Eng^o. Agrícola, M.S., Doutorando, DEA, Universidade Federal de Viçosa. CEP. 36570-000 Viçosa, MG. E-mail: oresende@vicosa.ufv.br

³Eng^a. Agrícola, M.S., Doutoranda, DEA, Universidade Federal de Viçosa. CEP. 36570-000 Viçosa, MG. E-mail: deise@vicosa.ufv.br

Revista Brasileira de Milho e Sorgo, v.4, n.1, p.126-134,2005

RESUMO - O objetivo do presente trabalho foi determinar as isotermas de sorção das espigas de milho para diversas condições de temperatura e umidade relativa do ar e ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais. Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico das espigas de milho foi utilizado o método estático, em câmaras com temperatura controlada, contendo no seu interior dessecadores com soluções salinas saturadas. A temperatura variou entre 10 e 50°C e a umidade relativa entre 0,11 e 0,84 (decimal). As amostras foram pesadas periodicamente, sendo o equilíbrio higroscópico alcançado quando a variação da massa das amostras foi igual ou inferior a 0,01 g. Os modelos matemáticos recomendados pela ASAE foram ajustados aos dados experimentais. Para a avaliação do grau de ajuste de cada modelo considerou-se a magnitude do coeficiente de determinação ajustado, erros médio relativo e estimado, e a verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. Concluiu-se que a higroscopicidade da espiga de milho segue a mesma tendência da maioria dos produtos agrícolas e que os modelos de Chung-Pfost Modificado, Halsey Modificado e Oswin Modificado representam adequadamente o fenômeno.

Palavras-chave: espiga de milho, higroscopicidade, modelos matemáticos, dessorção.

EAR CORN EQUILIBRIUM MOISTURE CONTENT: OBTENTION AND MODELING

ABSTRACT - The objectives of this work were to determine the Equilibrium Moisture Content of the ear corn for different temperature and relative humidity and to adjust different mathematical models for the experimental data. The procedure for obtaining the Equilibrium Moisture Content of ear corn, in a static method, used different saturated salt solutions in the desiccators in order to establish different Relative Humidity placed in a controlled temperature climatic chamber. The temperature varied from 10 to 50°C and the Relative Humidity from 0.11 to 0.84. Periodically, the samples were weighted until the Equilibrium Moisture Content was reached when the weight variation was equal or lower than 0.01 g. The experimental data were adjusted to the mathematical models recommended by ASAE. To evaluate the adjusting degree for each model it was considered the coefficient of squared magnitude, the mean relative deviation modulus magnitude and the estimated mean error, as well as verification of residual distribution behavior. It

was concluded that the ear corn hygroscopic follows the same trend as most agricultural products and the Modified Chung-Pfost, the Modified Halsey and the Modified Oswin models represent appropriately the phenomenon.

Key words: ear corn, equilibrium moisture content, mathematical models, desorption.

O milho destaca-se na agricultura brasileira como um importante cereal, cujo cultivo abrange enormes áreas distribuídas em todo território nacional. Atualmente, ainda existe uma parcela de produtores que colhe e armazena o milho mantendo a palha sobre os grãos, visando a proteção contra o ataque de agentes depreciativos. Esta forma de processamento do milho é bastante utilizada em pequenas propriedades, onde o produto é consumido gradativamente ao longo do período de safra e entressafra.

Entretanto, durante o seu armazenamento podem ocorrer mudanças físicas, químicas e microbiológicas independentes da forma em que foram armazenados, grãos ou espigas, e que, dependendo da interação entre estes fatores e o ambiente, podem se ocasionar perdas na sua qualidade. Assim, faz-se necessário o conhecimento das relações existentes entre o produto, a temperatura e a umidade relativa do ar objetivando iniciativas e estudos com a finalidade de amenizar estas possíveis alterações.

Todos os produtos agrícolas têm a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente, convergindo, constantemente, a manter uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e as condições do ar ambiente. O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto iguala-se a do ar que o envolve.

A relação entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio para uma temperatura específica pode ser expressa por equações matemáticas, que são denominadas isotermas ou curvas de equilíbrio higroscópico.

Para Hall (1980) as curvas de equilíbrio higroscópico são importantes para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água adequados ao início de atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto.

A composição química do produto influencia diretamente o processo de sorção de umidade. Segundo Brooker *et al.* (1992), grãos com elevado teor de óleo adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de amido. Além disso, a variedade, grau de maturidade e as condições físicas e sanitárias, bem como a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (adsorção ou dessorção), também é determinante para estabelecimento da umidade de equilíbrio de produtos higroscópicos (Chen, 2000; Fan *et al.*, 2000).

As curvas de umidade de equilíbrio podem ser obtidas experimentalmente por meio dos métodos dinâmico e estático. No método dinâmico, o grão é submetido a fluxos de ar sob condições controladas de temperatura e umidade relativa até que seja atingido o equilíbrio. No método estático, o equilíbrio higroscópico entre o produto e o ambiente sob condições controladas, é atingido sem movimentação do ar (Wang & Brennan, 1991; Jayas & Mazza, 1993; Chen, 2000).

O comportamento higroscópico de diversos produtos agrícolas tem sido estudado por vários pesquisadores, que descrevem modelos diferenciados para expressar o teor de água de

equilíbrio em função da temperatura e umidade relativa do ar (isotermas de sorção). Entretanto, para o estabelecimento de isotermas que represente essa relação de equilíbrio são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que nenhum modelo teórico desenvolvido tem sido capaz de prever com precisão o teor de água de equilíbrio para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar.

Atualmente, na literatura, existem mais de 200 equações propostas para representar o fenômeno de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos (Mulet *et al.*, 2002).

ASAE (2003) recomenda, para prever este fenômeno, os modelos matemáticos de Henderson Modificado, Chung-Pfost Modificado, Halsey Modificado e Oswin Modificado, representados pelas equações 1, 2, 3 e 4, algebricamente adaptadas, tornando como variáveis independentes UR e T e variável dependente Ue.

$$\text{Henderson Modificado } U_e = \left[\frac{\ln(1-UR)}{-A \cdot (T+B)} \right]^{1/C} \quad (1)$$

Chung-Pfost Modificado

$$U_e = \frac{\ln A}{B} - \frac{1}{B} \cdot \ln(-(T+C) \cdot \ln(UR)) \quad (2)$$

$$\text{Halsey Modificado } U_e = \left[\frac{\exp(A-B \cdot T)}{-\ln(UR)} \right]^{1/C} \quad (3)$$

$$\text{Oswin Modificado } U_e = (A+B \cdot T) \cdot \left[\frac{UR}{1-UR} \right]^{1/C} \quad (4)$$

em que,

UR = umidade relativa do ar, decimal;

T = temperatura, °C;

Ue = teor de água de equilíbrio, % b.s.

A, B, C = constantes que dependem do produto;

Boente *et al.* (1996) determinaram a umidade de equilíbrio de grãos de milho de seis variedades argentinas e observaram que os modelos de Halsey e Oswin descreveram satisfatoriamente o fenômeno de higroscopicidade do produto.

Corrêa *et al.* (1998) ajustaram diversos modelos matemáticos aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico das sementes de milho pipoca e observaram que os modelos de Chung-Pfost e Henderson Modificado mostraram-se adequados para representação do fenômeno.

Tendo em vista a importância do conhecimento da higroscopicidade das espigas de milho, principalmente para as variedades desenvolvidas no Brasil, propôs-se o presente trabalho com o objetivo de determinar as isotermas de sorção do produto para diversas condições de temperatura e umidade relativa do ar e de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais selecionando aquele que melhor represente o fenômeno.

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao CENTREINAR, localizado na Universidade Federal de Viçosa.

Foram utilizadas espigas inteiras e selecionadas da cultivar BR 205, desenvolvida pela EMBRAPA, que é um híbrido duplo adaptado a regiões tropicais, de alta produtividade, com tolerância à toxidez de alumínio e ao estresse hídrico. A cultivar apresenta espigas com excelente empalhamento, o que protege os grãos contra o ataque de pragas, além de reduzir perdas causadas por podridão. Os grãos são semi-dentados, de cor amarelo-alaranjada.

Para obtenção do equilíbrio higroscópico foi utilizado o método estático. As espigas de milho com teor de água de aproximadamente 28

% b.s. foram colocadas no interior de dessecadores contendo soluções salinas saturadas específicas para cada umidade relativa desejada (0,11 a 0,84), de acordo com a Tabela 1. Os dessecadores com as amostras foram introduzidos em câmaras B.O.D. mantidas em diferentes temperaturas (10 a 50°C).

Cada amostra foi composta por 200 g de produto que, durante o processo de dessorção, foram pesadas periodicamente, sendo o equilíbrio higroscópico alcançado quando a variação da sua massa, entre três pesagens consecutivas, foi igual ou inferior a 0,01 g.

Os teores de água do produto foram determinados pelo método da estufa, $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, em três repetições (Brasil, 1992).

Os modelos matemáticos 1, 2, 3 e 4 foram ajustados ao conjunto de dados obtidos, empregando-se a regressão não linear, pelo método

Quasi-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 5.0®. O grau de ajuste de cada modelo considerou a magnitude do coeficiente de determinação ajustado (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE) e a verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. O erro médio relativo e o erro médio estimado, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes expressões:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (5)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (6)$$

em que:

Y = Valor observado experimentalmente;

\hat{Y} = Valor calculado pelo modelo;

TABELA 1. Umidades relativas (decimal) estabelecidas no interior dos dessecadores para as temperaturas das câmaras.

Composto Químico	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
LiCl	0,13	-	0,11	0,12	0,11
CaCl ₂	0,40	0,35	-	-	-
Ca(NO ₃) ₂	0,59	0,55	-	-	-
NH ₄ Cl	0,81	-	-	-	-
NaCl	-	0,76	0,76	0,75	0,75
KBr	-	0,84	-	-	-
MgCl ₂	-	-	0,32	-	-
KNO ₃	-	-	0,47	-	-
MgCl ₂ x 6H ₂ O	-	-	-	0,32	0,31
Na ₂ Cr ₂ O ₇	-	-	-	0,50	-

n = Número de observações experimentais;
GLR = Graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

Os parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico das espigas da cultivar BR 205, obtidos por dessorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar estão apresentados na Tabela 2.

Os gráficos de tendência e de distribuição dos resíduos para os modelos estudados estão apresentados nas Figuras de 1 a 4.

Observa-se que, embora freqüentemente utilizado na representação da higroscopicidade

de produtos agrícolas, o modelo Henderson Modificado apresentou erro médio relativo superior a 10%, indicando de acordo com Özdemir & Devres (1999) um ajuste inadequado aos dados experimentais. Além disso, o modelo apresentou pequena correlação entre os valores observados e estimados, superestimando os dados de umidade de equilíbrio (Figura 1). Entretanto, os modelos Chung-Pfost Modificado, Halsey Modificado e Oswin Modificado obtiveram melhores ajustes aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico das espigas de milho, apresentando maiores coeficientes de determinação e menores erros médios relativo (menor que 10%) e

TABELA 2. Parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico das espigas de milho com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios estimado (SE) e relativo (P).

Modelos	Coeficientes			R^2 (%)	P (%)	SE (%b.s.)
	A	B	C			
Henderson Modificado	3×10^{-6}	0,09471	3,2556	72,08	22,8757	2,9728
Chung-Pfost Modificado	426,0182	0,1632	40,1209	97,21	6,1552	0,9394
Halsey Modificado	5,8171	0,01404	2,2809	95,93	9,9588	1,1350
Oswin Modificado	15,5021	-0,0812	3,1081	97,01	7,7585	0,9721

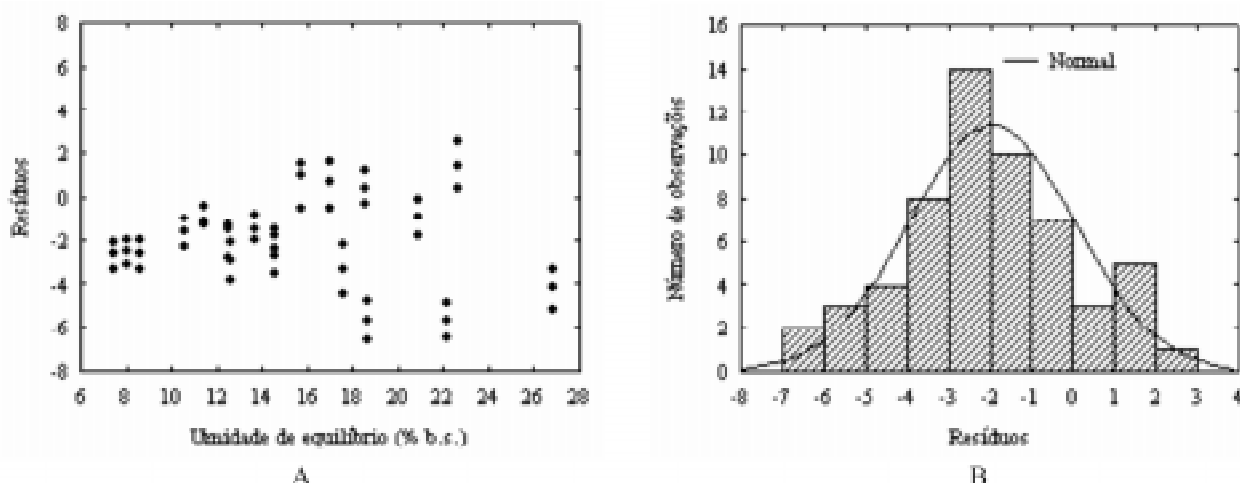


FIGURA 1. Tendência dos resíduos (A) e distribuição da freqüência dos resíduos (B) em função dos valores estimados pelo modelo de Henderson Modificado para o teor de água de equilíbrio das espigas de milho.

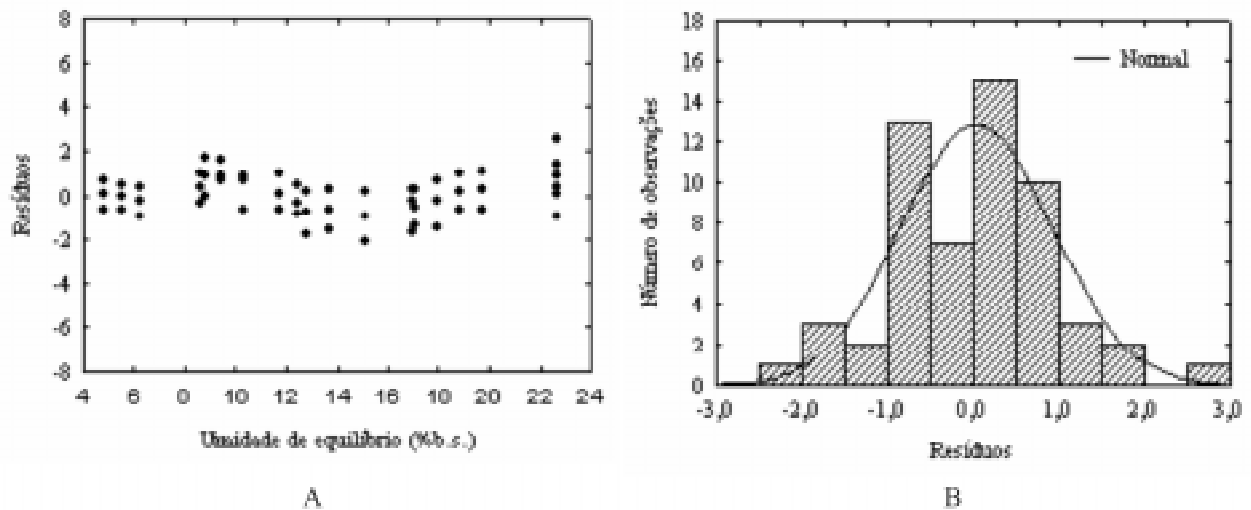


FIGURA 2. Tendência dos resíduos (A) e distribuição da frequência dos resíduos (B) em função dos valores estimados pelo modelo de Chung-Pfost modificado para o teor de água de equilíbrio das espigas de milho.

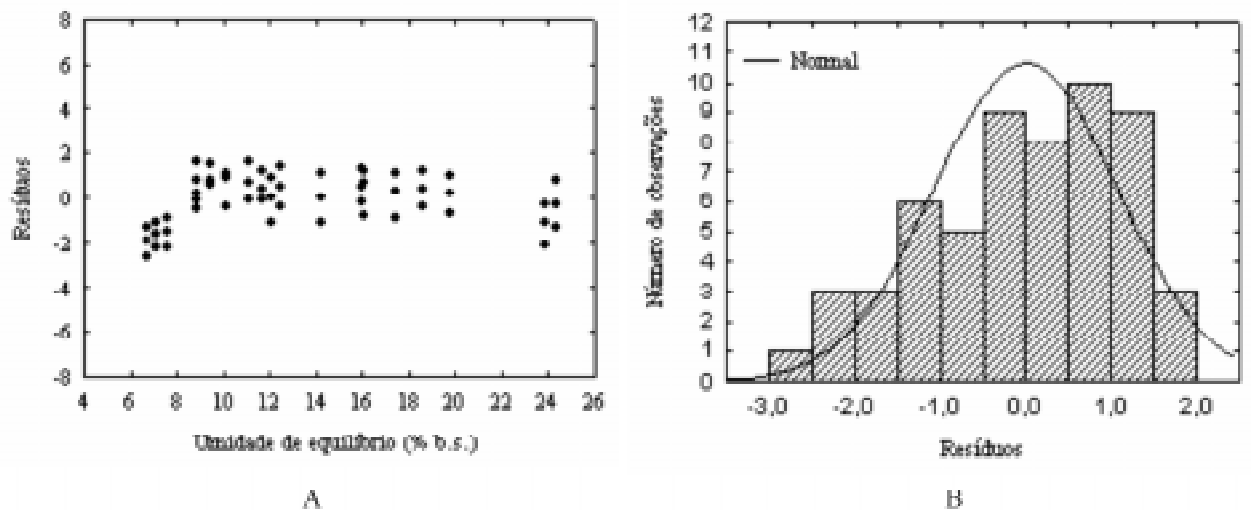


FIGURA 3. Tendência dos resíduos (A) e distribuição da frequência dos resíduos (B) em função dos valores estimados pelo modelo de Halsey modificado para o teor de água de equilíbrio das espigas de milho.

estimado. Observa-se também uma elevada correlação entre os valores experimentais e estimados, expressa pela tendência menos acentuada de distribuição dos resíduos (Figuras 2A, 3A e 4A) e distribuições de frequências aproximadamente normais indicadas pelos valores nulos dos resíduos que coincidem com o pico da curva normal (Figuras 2B, 3B e 4B).

Assim, os modelos Chung-Pfost Modificado, Halsey Modificado e Oswin Modificado mostraram-se adequados para a descrição matemática do fenômeno de sorção das espigas de milho, embora Sun & Woods (1994) e Sun (1999) tenham observado que os modelos recomendados pela ASAE não representaram adequadamente o equilíbrio higroscópico de cevada e arroz.

Contudo, Boente *et al.* (1996) observaram que os modelos de Halsey e Oswin descreveram satisfatoriamente o fenômeno de higroscopicidade em grãos de milho de seis variedades argentinas.

Na Figura 5, estão apresentados os valores experimentais da umidade de equilíbrio das espigas de milho, obtidos por dessorção, bem como suas isotermas calculadas pelo modelo de

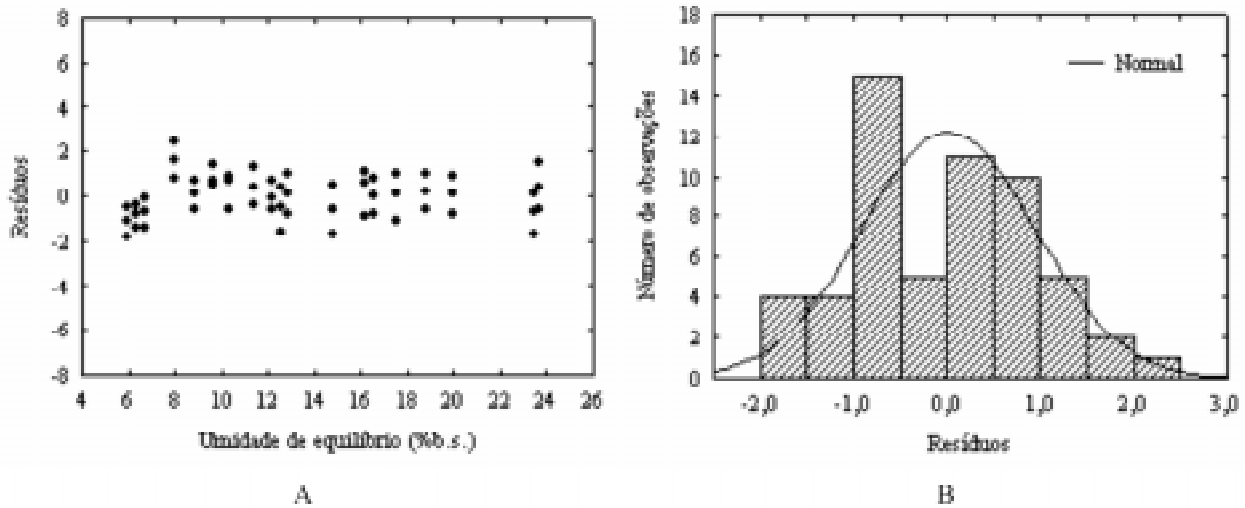


FIGURA 4. Tendência dos resíduos (A) e distribuição da frequência dos resíduos (B) em função dos valores estimados pelo modelo de Oswin modificado para o teor de água de equilíbrio das espigas de milho.

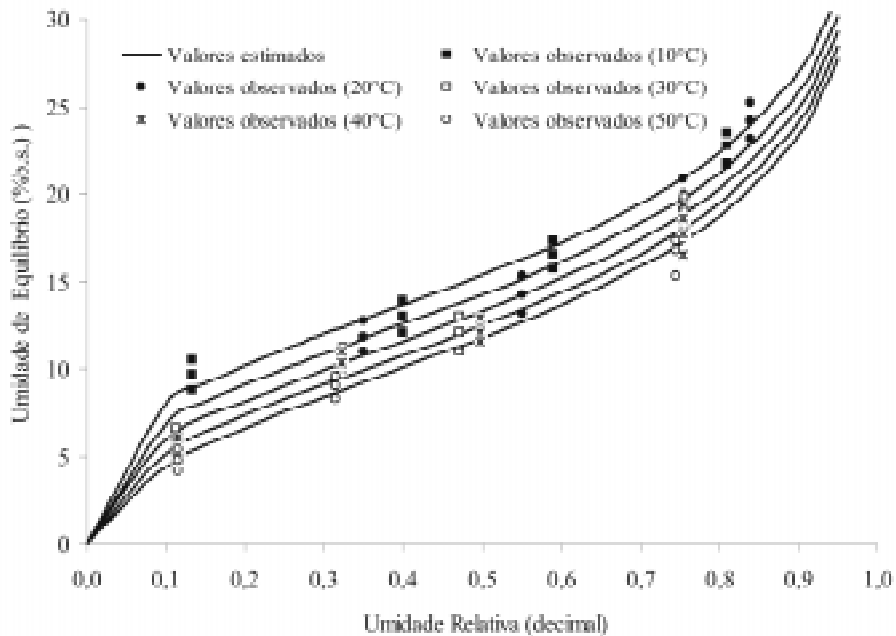


FIGURA 5. Valores observados e estimados pelo modelo de Chung-Pfost de teores de umidade de equilíbrio higroscópico das espigas de milho, obtidos por dessorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar.

Chung-Pfost Modificado, que apresentou maior correlação entre os valores estimados e observados.

Observa-se que para uma umidade relativa constante os valores de umidade de equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura, seguindo a mesma tendência da maioria dos produtos agrícolas.

Durante o armazenamento das espigas de milho, as isotermas obtidas auxiliam na identificação das condições de temperatura e umidade relativa do ar que podem favorecer o desenvolvimento de microrganismos ou secagem excessiva do produto, depreciando a sua qualidade. Assim, a partir destas isotermas pode-se manejar adequadamente o produto visando a manutenção do seu teor de umidade nos níveis recomendados para o armazenamento seguro.

O gráfico das isotermas de sorção pode ser empregado também para definir as épocas mais adequadas para o armazenamento de milho em espigas nas diversas regiões do país, levando-se em consideração dados de temperatura e umidade relativa.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

O teor de umidade de equilíbrio higroscópico das espigas de milho da cultivar BR 205 decresce com o aumento de temperatura, para uma mesma umidade relativa, seguindo a tendência da maioria dos produtos agrícolas já estudados.

Os modelos de Chung-Pfost Modificado, Halsey Modificado e Oswin Modificado representam adequadamente o fenômeno da higroscopicidade do milho BR 205 em espiga.

Literatura Citada

AGRICULTURAL ENGINEERS YEARBOOK OF STANDARDS. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, 2003.

BOENTE, G.; GONZÁLEZ, H. H. L.; MARTÍNEZ, E.; POLLIO, M. L.; RESNIK, S. L. Sorption isotherms of corn – study of mathematical models. **Journal of Food Engineering**, London, v.29, p.115-128, 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 365 p.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

CHEN, C. Factors which effects equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v.43, n.3, p.673-683, 2000.

CORRÊA, P. C.; Christ, D.; Martins, J. H.; 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**, Campina Grande, v.2, n.1, p.75-79, 1998.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T. J.; MARKS, B. P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, v.16, n.3, p.245-251, 2000.

HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI, 1980. 381p.

JAYAS, D. S.; MAZZA, G. Equilibrium moisture characteristics of safflower seeds. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v.34, n.5, p.2099-2103, 1991.

MULET, A. Equilibrium isotherms of *Boletus edulis*. In: Proceedings of the 12th International

Drying Symposium IDS2000, Amsterdam, Paper No. 350. 2000.

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

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

SUN, D. W. Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for rice. **Journal of**

Stored Products Research, v.35, n.3, p.249-264, 1999.

SUN, D. W.; WOODS, J. L. Low temperature moisture transfer characteristics of barley: thin-layer models and equilibrium isotherms. **Journal Agricultural Engineering Research**, New York, v.59, p.273-283, 1994.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherms characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, London, v.14, n.3, p.269-287, 1991.