



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

LILIAN FACHIN LEONARDO BETIOL

**ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BAGAÇO DE
MANDIOCA PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE FÉCULA**

São José do Rio Preto
2016

LILIAN FACHIN LEONARDO BETIOL

**ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BAGAÇO DE
MANDIOCA PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE FÉCULA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

São José do Rio Preto
2016

Betiol, Lilian Fachin Leonardo.

Estudo das isotermas de adsorção do bagaço de mandioca proveniente da indústria de fécula / Lilian Fachin Leonardo Betiol. -- São José do Rio Preto, 2016 87 f. : il., tabs.

Orientador: Javier Telis Romero Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos – Desidratação. 3. Fécula de mandioca – Indústria – Subprodutos. 4. Alimentos - Atividade da água. 5. Adsorção. 6. Modelos matemáticos. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 66.047

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE UNESP - Campus de São José do Rio Preto

LILIAN FACHIN LEONARDO BETIOL

**ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO BAGAÇO DE
MANDIOCA PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DE FÉCULA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Javier Telis Romero
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Profa. Dra. Kelly Tafari Catelam
Instituto Federal de São Paulo (IFSP)

Prof. Dr. Silvio José Ferreira de Souza
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
21 de novembro de 2016

DEDICATÓRIA

A Deus pelo direcionamento sempre no caminho certo, o do aprendizado constante.
Aos meus pais que sempre me incentivaram e apoiaram mesmo nos momentos de incertezas e dificuldades e me aguentaram nos momentos de ansiedade.
Ao meu esposo, a minha filha e aos meus irmãos por sempre me incentivarem e estarem do meu lado nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e orientador Professor Dr. Javier Telis Romero pela oportunidade de realizar este trabalho. Todo meu respeito e admiração. Obrigada pelo apoio, incentivo, dedicação, paciência, confiança e por não deixar eu desistir.

Aos meus colegas do curso pela ajuda constante, em especial ao Tiago Carregari Polachini, que sempre me incentivou e estimulou a continuar.

A todos os professores do Departamento de Engenharia e Ciências de Alimentos do Ibilce que me transmitiram seus conhecimentos e pelo carinho que sempre recebi.

A todos os funcionários do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

A todas as pessoas que fizeram parte deste importante processo na minha vida.

RESUMO

As isotermas de sorção tornaram-se importantes para prever o comportamento da cinética de secagem e as condições de armazenamento de resíduos da indústria alimentícia. O conhecimento de tal propriedade é útil para projetar equipamentos ou operações para fins de armazenamento ou processamento. O bagaço quando é apenas descartado, representa um desperdício de matéria prima, de compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas), que poderia ser aproveitada. Dentro deste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo caracterizar quimicamente o bagaço de mandioca e fazer a determinação experimental das isotermas de sorção destes resíduos da indústria de fécula, além de calcular a entalpia e entropia, temperatura media harmônica e calor isostérico de adsorção. Para isso, o teor de umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção, de bagaço de mandioca, foi determinado utilizando o método gravimétrico estático nas temperaturas de 20 a 80 °C. Modelos teóricos e empíricos foram usados para representar os valores experimentais das isotermas de sorção, sendo que o modelo de GAB foi o que apresentou os melhores ajustes. Utilizando o modelo de GAB foi possível determinar o calor isostérico de adsorção como função do teor de umidade. A teoria da compensação foi confirmada pela relação linear entre entalpia e entropia. Maiores valores de temperatura isocinética do que a temperatura harmônica reforçam a teoria da compensação e sugeriram que a adsorção de água pelo bagaço de mandioca é considerado um processo conduzido pela entalpia.

Palavras-chave: Água. Teor de Umidade de Equilíbrio. Atividade de Água. Isotermas de Sorção. Modelagem Matemática. Entalpia. Entropia. Temperatura isocinética. Indústria de Fécula, Resíduos, Co-Produtos.

“ A persistência é o menor caminho do êxito”.
(Charles Chaplin)

ABSTRACT

The sorption isotherms become important to predict the drying kinetics behavior and waste storage conditions of the food industry. The knowledge of such property is useful for designing equipment or operations for storage or processing. The bagasse is only when discarded, is a waste of raw materials, organic compounds with defined biochemical category (proteins, sugars, waxes, greases, resins), which could be harnessed. Within this context, this study aimed to chemically characterize the Cassava Bagasse and make the experimental determination of the sorption isotherms of these starch industry waste and calculates the enthalpy and entropy, harmonic average temperature and isosteric heat of adsorption. For this, the equilibrium moisture content in the sorption isotherms of cassava bagasse was determined using the gravimetric static method in temperatures 20-80 ° C. Theoretical and empirical models were used to represent the experimental values of sorption isotherms, and the GAB model was the one that presented the best fit. Using the GAB model was possible to determine the isosteric heat of adsorption and moisture content of the function. The theory of compensation was confirmed by the linear relationship between enthalpy and entropy. Isokinetic higher temperature values than the harmonic temperature reinforce the theory of compensation and suggested that the adsorption of water by mancioca bagasse and considered one of enthalpy driven process.

Keywords: Water. Equilibrium Moisture Content. Water Activity. Sorption Isotherms. Mathematical Modeling. Enthalpy. Entropy. Isokinetic Temperature. Industry of Fecula, Waste. Co-Products.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

a_w - Atividade de água (adimensional)

A - Constante do modelo original de Smith (kg/kg, b.s)

a - Constante dos modelos empíricos de Halsey, Henderson, Oswin e Iglesias e Chirife

B - Constante do modelo original de Smith (adimensional)

b - Constante dos modelos empíricos de Halsey, Henderson, Oswin e Iglesias e Chirife

c - Parâmetro do modelo de BET (adimensional) ou constante dos modelos empíricos de Halsey, Henderson, Oswin e Iglesias e Chirife

C - Parâmetro do modelo de GAB (adimensional)

C₀ - Parâmetro do modelo de GAB (adimensional)

C₁ - Constante do modelo original de Chung e Pfof (J/mol), original de Chen (adimensional) e original de Iglesias e Chirife (adimensional)

C₂ - Constante do modelo original de Chung e Pfof (J/mol), original de Chen (adimensional) e original de Iglesias e Chirife (adimensional)

C₃ - Constante do modelo de Chen (adimensional)

FBM - Farelo do bagaço de mandioca

H - Entalpia média

H_m - Calor de sorção da água da monocamada (kJ/mol)

H_n - Calor de sorção da água da multicamada (kJ/mol)

i - Número de dados experimentais

ip - Número de parâmetros do modelo

K - Constante do modelo de GAB e do modelo original de Henderson (adimensional)

K₀ - Parâmetro do modelo de GAB (adimensional)

m - Constante do modelo original de Henderson

n - Constante do modelo original de Henderson

M - Conteúdo de umidade de equilíbrio (kg/ kg, b.s)

Ma - Ponto atmosférico na isoterma (kg/kg, b.s)

Mb - Ponto de equilíbrio entre o material e o sistema na curva isotérmica (kg/kg, b.s)

Mx - Ponto de teor de umidade admissível na isoterma (kg/kg, b.s)

MRE - Erro médio relativo (%)

N - Número de camadas moleculares no modelo de BET
P - Pressão de vapor da água no alimento (Pa, bar, atm)
P0 - Pressão de vapor da água pura (Pa, bar, atm)
PT - Gradiente de pressão total (Pa, bar, atm)
PV - Gradiente de pressão do vapor (Pa, bar, atm)
Qst - Calor de sorção (J/mol)
q_{st} - Calor isostérico de sorção da água (J/mol)
R - Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
R²_{adj} - Coeficiente de correlação ajustado
RMSE - Raiz quadrática do erro médio quadrático
S - Entropia média
T - Temperatura absoluta em (T, °C)
T_B - Temperatura Isocinética (K)
T_{hm} - Temperatura média harmônica (K)
UR - Umidade relativa (%)
X_{eq} - Conteúdo de umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s)
X_m - Conteúdo de umidade de equilíbrio da monocamada (kg/kg, b.s)
x_w - Fração molar da água (mol/mol total)
y_w - Coeficiente de atividade de água (adimensional)
ΔH - Variação da entalpia (J/mol)
ΔS - Variação da entropia diferencial molar de adsorção (J/mol.K)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do processo de extração do amido da mandioca.....	18
Figura 2 - Fórmula estrutural (a) e molecular (b) da água.....	21
Figura 3 - Polaridade da molécula de água.....	22
Figura 4 - Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água	25
Figura 5 - Esquema de equilíbrio molecular de um alimento durante o processo de secagem a diferentes momentos: (a) início, (b) processo de secagem e (c) final da secagem.....	29
Figura 6 - Isotermas de dessorção e de adsorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (M) e da atividade de águas (a_w).....	30
Figura 7 - Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals	31
Figura 8 - Esquema de um equipamento de medida contínua de atividade de água	33
Figura 9 - Esquema de determinação das isotermas de sorção pelo método diferencial.....	37
Figura 10 - Mudanças na atividade de água para um alimento submetido a uma variação na temperatura	46
Figura 11 - Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs $1/T$ para a predição da a_w	47
Figura 12 - Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção.....	50
Figura 13 - Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção	57
Figura 14 - Isotermas de adsorção de FBM para algumas temperaturas intermediárias adaptadas com a equação de GAB	66
Figura 15 - Distribuições de gráficos residuais para equação GAB em todas as temperaturas	67
Figura 16 - Calor líquido isostérico de adsorção para FBM em função da umidade de equilíbrio.....	70
Figura 17 - Alterações na entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) como uma função do conteúdo de umidade de equilíbrio	71
Figura 18 – Regressão linear de entalpia diferencial em relação aos valores de entalpia diferenciais	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da água	22
Tabela 2 - Equações de regressão da atividade de água dos sais em função da temperatura	35
Tabela 3 - Atividade de água de alguns sais em função da temperatura	35
Tabela 4 - Atividade de água do ácido sulfúrico em função da atividade de água e temperatura	36
Tabela 5 - Equações não lineares usadas para se obter uma atividade de água como uma função da temperatura para diferentes soluções salinas	57
Tabela 6 - Composição do bagaço de mandioca úmido para 11 amostras.....	64
Tabela 7 - Parâmetros de ajuste de dados de adsorção para os modelos propostos	67

SUMÁRIO

1 Introdução	12
2 Objetivos.....	15
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 Revisão bibliográfica	16
3.1 Subprodutos das indústrias de amido de mandioca – bagaço de mandioca.....	16
3.2 Características físicas dos resíduos agrícolas	20
3.3 A Molécula de água.....	21
3.4 O conceito de atividade de água	22
3.5 Influência da atividade de água nos alimentos.....	24
3.6 Descrição física da atividade de água nos alimentos.....	26
3.7 Alimentos de umidades intermediárias.....	27
3.8 Teor de umidade de equilíbrio.....	29
3.9 Isotermas de sorção.....	31
3.10 Métodos de determinação da isoterma de sorção.....	32
3.10.1 Método integral.....	32
3.10.2 Método diferencial	34
3.10.3 Outros métodos.....	37
3.11 Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção	38
3.11.1 Modelos teóricos	39
3.11.1.1 Modelo de BET.....	39
3.11.1.2 Modelo de GAB	41
3.11.2 Modelos empíricos	42
3.11.2.1 Modelo de Halsey modificado	42
3.11.2.2 Modelo de Henderson	42
3.11.2.3 Modelo de Oswin.....	43
3.11.2.4 Modelo de Chung e Pfof.....	43
3.11.2.5 Modelo de Chen	44
3.11.2.6 Modelo de Iglesias-Chirife	44
3.11.2.7 Modelo de Smith	45
3.13 Efeito da temperatura nas isotermas de sorção	45

3.14 O Fenômeno de histerese	50
4 Materiais e métodos	52
4.1 Matéria prima	52
4.2 Caracterização do resíduo	52
4.2.1 Determinação de pH	52
4.2.2 Perda por dessecação (umidade)	53
4.2.3 Resíduos por incineração – cinzas.....	53
4.2.4 Lipídeos ou extrato etéreo.....	54
4.2.5 Proteínas – método de Kjeldahl modificado	54
4.2.6 Fibra alimentar total – método enzimático gravimétrico	55
4.2.7 Carboidratos.....	56
4.3 Determinação das isotermas de sorção	56
4.4 Modelagem matemática e análise estatística das isotermas de sorção.....	58
4.5 Abordagem termodinâmica	61
5 Resultados e discussão.....	64
5.1 Caracterização físico-química do resíduo bagaço de mandioca	64
5.2 Isotermas de adsorção	65
5.3 Propriedades termodinâmicas.....	69
6 Conclusão	74
7 Referências Bibliográficas	75
APÊNDICE.....	92

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico trouxe consigo um grande número de facilidades, porém muitos problemas. No Brasil, um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias agroalimentares é o grande volume de subprodutos ou co-produtos produzidos diariamente. Apesar da grande parte dos subprodutos sólidos (cascas, sementes e polpas) serem transformados em “pellets”, os quais podem ser utilizados como componente de ração animal ou como material de compostagem; o grande volume e o descarte de subprodutos orgânicos gerados pelo processamento vêm exigindo uma atenção especial, não só devido a sua toxicidade, potencial contaminante ou alguma característica particularmente poluidora do ambiente, mas também por constituir muitas vezes em desperdício de matéria-prima.

Muitas empresas estão se conscientizando disso e o que outrora era tratado como resíduos, já se trata de subprodutos, pois com o desenvolvimento de novos produtos tornou possível a utilização dos subprodutos agroindustriais para incorporação e substituição de recursos naturais em produtos convencionais.

Assim, com os novos desafios que vem obrigando os produtores a rever suas estratégias produtivas e comerciais e a nortear suas empresas para a diversificação e a maior valorização de suas produções; a ciência e a tecnologia se estabeleceram como aliadas quando se trata de reaproveitamento dos subprodutos e redução da poluição; nada impedindo que as empresas e indústrias incluam em seus planos de gerenciamento, o apoio às pesquisas que visam encontrar soluções protetivas ao meio ambiente.

A mandioca, uma matéria prima cultivada e processada em países tropicais para obtenção de amido e farinhas, tem grande importância agroindustrial no Brasil. A tecnologia de processamento, entretanto, não se desenvolveu completamente, necessitando de melhorias, pois há geração de resíduos que ainda não se constituem em subprodutos ou co-produtos, sendo comumente descartados de forma inadequada. Os líquidos são simplesmente enviados ao sistema de tratamento de efluentes e os sólidos, muitas vezes, doados para alimentação animal ou para serem utilizados como fertilizantes.

Por essa razão, um exemplo desses resíduos é o farelo, bagaço ou massa de mandioca, que trata-se de um material fibroso e ainda rico em amido que pode ser hidrolisado com a conversão do amido e de parte da celulose em açúcares fermentescíveis para a produção de etanol ou de outros bioprodutos. É o principal resíduo sólido e sai do processo frequentemente com umidade superior a 80 %, dificultando a logística de transporte e armazenamento, pois além do volume, o material é muito perecível.

Devido à grande capacidade de retenção de água do material fibroso-amiláceo, o processo de secagem e o transporte se tornam caros. Deste modo, a secagem, oferece vantagens importantes na reutilização ou no tratamento de subprodutos, como: facilidade de transporte, diminuição da carga microbiana, concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento em qualquer época do ano.

A otimização da secagem envolve, entre muitos parâmetros, o conhecimento da sua cinética, que descreve a variação da umidade do material com o tempo de secagem.

Os modelos que representam as curvas de secagem são propostos baseados nas variáveis que podem interferir no produto seco e requerem o conhecimento de dados da secagem e condições de operação. Para isto, as amostras são submetidas a um ambiente com condições controladas de temperatura e umidade relativa até se atingir a umidade de equilíbrio. Pode-se dizer, ainda, que o material está higroscopicamente em equilíbrio com o ambiente em que se encontra quando a pressão de vapor d'água do material for igual à pressão de vapor d'água do ar ambiente.

O conteúdo de umidade final e a energia requerida para a secagem são informações muito importantes para modelar e modificar a escala de equipamentos em nível industrial. As taxas de alterações físico-químicas nos alimentos são frequentemente associadas à atividade de água e à umidade do produto.

Assim, a relação que existe entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e a atividade de água dos alimentos vem sendo amplamente pesquisada. Portanto, as isotermas de sorção são ferramentas importantes na escolha das condições de processamento e estocagem dos produtos.

Estudos experimentais são necessários para elucidar esse fenômeno em sistemas complexos, como os alimentos, fornecendo informações importantes sobre o estado higroscópico da estrutura amorfa em frutas. Atualmente, existe um grande número de modelos matemáticos no ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção. Esses modelos são classificados como teóricos, semi-empíricos e empíricos. Aqueles que são baseados na cinética da monocamada, multicamada e camada condensada encontram-se dentro dos modelos teóricos, onde seus parâmetros são funções das propriedades físicas do material. Através dos modelos teóricos e dos dados de isotermas de sorção, podem ser calculadas as propriedades termodinâmicas da água que são ferramentas empregadas para determinar as interações água/material na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, fornecendo informações úteis na avaliação das operações unitárias no processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento.

2 OBJETIVO

2.1 Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal caracterizar quimicamente o bagaço de mandioca, proveniente do resíduo da indústria de fécula, estudar o comportamento de sorção da água e determinar experimentalmente suas isotermas de sorção, por se tratar de um subproduto agroindustrial de alta disponibilidade e baixo custo, visando o aproveitamento industrial, e deste modo agregar valor a cadeia produtiva agroindustrial brasileira, fornecendo assim um novo destino a estes subprodutos sólidos.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar quimicamente o bagaço de mandioca.
- Determinar experimentalmente as isotermas de adsorção do bagaço de mandioca (farelo de mandioca) em função da temperatura e atividade de água.
- Avaliar o ajuste da aplicação de diferentes modelos teóricos e empíricos, no ajuste das isotermas de sorção do bagaço de mandioca.
- Estudar as propriedades termodinâmicas que favorecem a transferência de massa dentro dos materiais de estudo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Subprodutos das indústrias de amido de mandioca – bagaço de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Cranz) é uma das mais importantes culturas alimentares nos trópicos úmidos e adapta-se, particularmente, a ambientes de baixa disponibilidade de água e nutrientes. Devido ao fato de a mandioca apresentar uma série de vantagens (fácil propagação, tolerância ao déficit hídrico, rendimento satisfatório - mesmo em solos de baixa fertilidade - e resistência ou tolerância a pragas e doenças), em relação a outras culturas, e ser um alimento de extrema importância para a população, principalmente de países tropicais, onde sua produção é mais elevada, sua industrialização vem ganhando destaque na economia, sendo utilizada como matéria-prima para diversos produtos, como a fécula e seus derivados (FREITAS et. al., 2011 e LEONEL et. al., 1999).

O processamento de mandioca para obtenção de amido é uma importante atividade econômica em diversos países tropicais, com destaque para o Brasil e a Tailândia. No Brasil, a produção de amido de mandioca se concentra nos estados do Paraná e Mato Grosso do Sul, com algumas indústrias também em São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais e Ceará (FELIPE e ALVES, 2009).

A produção se destina ao consumo *in natura* e à industrialização, principalmente de produtos de relevância econômica, como a fécula e a farinha de mandioca; seu processamento resulta em uma variedade de resíduos sólidos, como as cascas, o bagaço e os descartes e os resíduos líquidos, como a manipueira e a água da lavagem da raiz. A quantidade de bagaço produzido em fecularias é bastante elevada (LEONEL et. al., 1999), e a composição desse resíduo pode variar dependendo da origem da mandioca e da técnica de processamento predominando carboidratos e fibras, com pequena quantidade de proteínas e lipídios (PANDEY et. al., 2000).

No entanto, o processamento industrial da mandioca causa sérios problemas ambientais, pois, mesmo as pequenas unidades fabris, como as casas de farinha e polvilheiras, podem gerar quantidades significativas de resíduos sólidos (casca, entrecasca e bagaço) ou líquidos (manipueira e água vegetal) (LEONEL et. al., 1999).

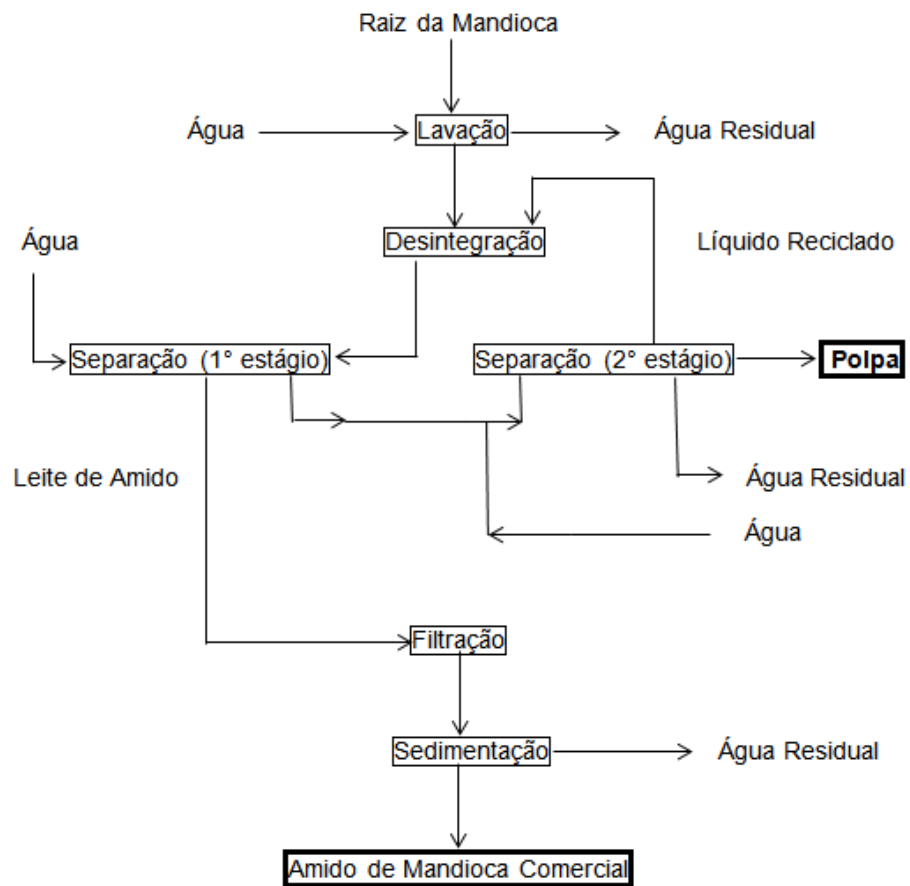
Segundo Pandey et. al., (2000), esses subprodutos quando transformados podem gerar produtos de grande interesse comercial como álcoois, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, entre outros. Os autores revisaram o potencial biotecnológico do bagaço de mandioca, um importante resíduo agroindustrial de vários países em desenvolvimento, destacando a origem brasileira da mandioca, da região amazônica, e a grande importância na alimentação humana, figurando como a sexta cultura agrícola mais consumida em todo o mundo. Um dos fatores favoráveis à cultura da mandioca é sua grande adaptação a diferentes condições edafo-climáticas.

Um exemplo de resíduo da obtenção de amido de mandioca é o farelo, também conhecido como bagaço ou massa, que pode ser parcialmente hidrolisado com a conversão do amido e da celulose em açúcares fermentescíveis para a produção de etanol ou de diversos outros bioprodutos. Os processos conhecidos para obtenção desses açúcares incluem o tratamento hidrolítico com ácidos ou com enzimas (FREITAS et. al., 2011).

O bagaço de mandioca é composto pelo material fibroso da raiz e contém parte do amido que não foi possível extrair no processamento. Este material é gerado na etapa de separação da fécula e, por ser intumescido de água, apresenta teor de umidade maior que a própria matéria-prima (aproximadamente 85%) (FREITAS et. al., 2011).

A mandioca tem concentração média de 32 % de amido (AVANCINI, 2007), sendo uma das principais fontes desse produto. O processo de extração do amido a partir da mandioca é descrito por Avancini (2007), onde a mandioca depois de descascada passa por um processo de lavagem, em seguida, é moída e desintegrada para que haja a liberação do amido dentre as suas fibras. A lavagem das fibras é que promove o arraste do amido (1º estágio da separação), e separa a Polpa (2º estágio da separação). A água do 1º estágio será filtrada e sedimentada, e após a evaporação da água presente no produto é obtido o amido comercial. Esse processo pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma do processo de extração do amido da mandioca



Fonte: AVANCINI (2007).

Segundo Marcon (2007), uma parcela da fração de amido fica presa entre as fibras, e aderida às proteínas, resultando num rendimento de aproximadamente 20% na extração do amido. A partir disso, assume-se que 80% da matéria prima utilizada na extração acabam gerando grande volume de resíduo industrial.

A polpa da mandioca (Figura 1) que sai do processo é o produto classificado como resíduo industrial. Trata-se de um produto de baixo interesse e valor comercial, e como consequência disso, não gera nenhum lucro para a indústria e ainda exige tratamento adequado desse grande volume de resíduo gerado.

Durante o processamento da mandioca, além do amido, resta uma importante quantidade de efluente, chamado de manipueira, e o bagaço, que quando seco apresenta altos teores de amido e também elevada concentração de fibras. Uma característica que Pandey et. al. (2000) destaca como favorável em relação a outros resíduos agroindustriais é o baixo teor de minerais neste resíduo.

Nos últimos anos tem-se estudado a transformação de resíduos agroindustriais em subprodutos. Pandey et. al. (2000) usaram o bagaço de mandioca como substrato em processos microbiológicos e na obtenção de bandejas como suportes biodegradáveis para plantas, reduzindo assim o impacto ambiental dos plásticos comumente utilizados. Para ser possível a utilização de bagaço de mandioca como matéria prima, faz-se necessária sua secagem, porém, o método convencional consome muita energia resultando em aumento do custo do produto final.

Os subprodutos da mandioca, além da sua elevada carga orgânica, apresentam um composto passível de gerar cianeto, composto tóxico para a maioria dos seres de respiração aeróbia. Com isto, alternativas, como a utilização desses subprodutos na alimentação animal, adubação e biofertilizantes, vêm sendo propostas com o objetivo de minimizar este impacto ambiental negativo. Devido à grande quantidade de água utilizada durante o processamento da mandioca seus subprodutos apresentam umidade bastante elevada, sendo necessária a realização do processo de secagem para que se possa atingir maiores valores de matéria seca. A secagem pode ser realizada artificialmente com o auxílio de estufas, ou naturalmente, por exposição ao sol. Esta prática se faz necessária por facilitar o armazenamento e a conservação do material (MENEGETTI & DOMINGUES, 2008). Este processo é vastamente utilizado para garantir maior estabilidade para alimentos visto que ele consiste na remoção da água contida no produto a determinado nível originando condições desfavoráveis à atividade biológica e às reações químicas e físicas que podem ocorrer durante o armazenamento (MARTINAZZO et. al., 2007a).

De modo geral, os produtos biológicos são muito diferentes entre si devido a variações em sua forma, estrutura e dimensões, além de as condições de secagem serem muito diversas de acordo com as propriedades do ar utilizado e com a forma com que se faz o contato ar-produto. Quando o produto é colocado em contato com o ar de secagem ocorre transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto determina a transferência de vapor para o ar, uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para evaporar a água e a outra para elevar sua temperatura.

As informações que as curvas de secagem podem fornecer estão relacionadas ao desenvolvimento do processo de secagem e ao dimensionamento do equipamento. O tempo de secagem referente a uma massa de produtos e o gasto energético, são algumas informações que se pode estimar através desses dados (VILELA & ARTUR, 2008).

3.2 Características físicas dos resíduos agrícolas

Devido a sua diversidade na natureza, cada espécie de planta, fruta, árvore e gramínea apresenta diferenças em sua composição química, assim como em suas propriedades físicas e mecânicas. Como principais características físicas dos materiais lignocelulósicos, têm-se: boa capacidade como isolante térmico e elétrico, pouca contração e expansão térmica e boas propriedades acústicas. Além disso, a resistência quando aplicada uma força é muito elevada para as fibras lignocelulósicas, quando comparada com outros tipos de fibras (HON, 1996).

Basicamente, o material lignocelulósico é um hidrocarboneto, constituído por átomos de oxigênio, diferenciando-se dos combustíveis fósseis. A presença desse átomo neste material faz com que ele requeira menos oxigênio do ar, sendo menos poluente, mas conseqüentemente sua quantidade de energia a ser liberada é reduzida, diminuindo assim seu poder calorífico (MOERS et. al., 2011).

Apesar de suas boas características, o material lignocelulósico apresenta alguns problemas. Na maioria das vezes, é relativamente higroscópico, sendo que suas propriedades de contração-expansão térmica são afetadas diretamente pela temperatura e umidade relativa circundante. Esta instabilidade dimensional é certamente uma desvantagem, além de sua alta inflamabilidade. Os materiais lignocelulósicos também são sensíveis ao tempo e incidência da luz solar, provocando descoloração e deterioração na estrutura. Com relação à utilização, estes recursos renováveis precisam de pré-tratamentos para ser viavelmente competitivos, e o estudo de seus efeitos sobre as propriedades desses materiais tem sido pouco abordado (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009).

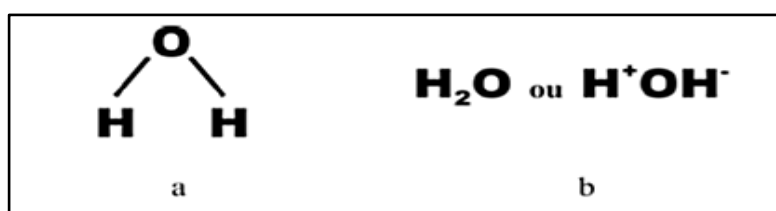
3.3 A molécula de água

A fim de interpretar as propriedades da água na forma de vapor, sólida, e líquida, devemos entender a molécula e suas principais características.

A água é incolor, inodora e insípida, sendo um dos elementos mais importantes para a formação de vida. Cerca de 70% do peso do corpo humano é composto por esta molécula. Ela pode ser obtida pela ingestão de líquidos, alimentos ou pela combustão dos alimentos, pois esta reação libera: água, gás carbônico e energia (EISENBERG; KAUZMANN, 1969).

A molécula de água tem origem na ligação covalente (ligação que ocorre entre metais, onde há compartilhamento de elétrons para que os átomos se estabilizem) entre o hidrogênio (H) e o oxigênio (O). O hidrogênio possui 1 elétron na camada de valência que se estabilizará com 2 elétrons. Por outro lado, o oxigênio tem 6 elétrons na camada de valência e se estabilizará com 8 elétrons. Desta forma, a água é formada por átomos que se unem numa proporção fixa, sendo necessários dois átomos de hidrogênio para estabilizar um átomo de oxigênio. Nesse processo o oxigênio compartilha 2 de seus elétrons, 1 com cada átomo de hidrogênio (regra do octeto) (Figura 2) (SCOTT; VANDERKOOI, 2010, *apud* BENEDICT; GAILAR; PLYLER, 1956).

Figura 2 - Fórmula estrutural (a) e molecular (b) da água

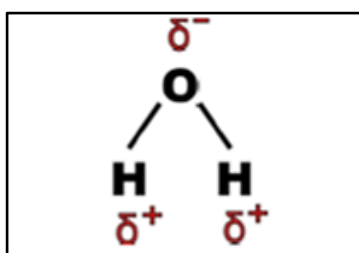


Fonte: STILLINGER (1975).

A molécula da água é angular, isto significa que os hidrogênios se ligam ao oxigênio formando sempre o mesmo ângulo, que é $104,45^\circ$. Nesse caso o oxigênio apresenta 2 orbitais preenchidos com elétrons não ligantes (em pares) e uma força de repulsão entre os elétrons pode provocar um desvio e permitir que os elétrons ligantes (que não estão em pares) se liguem aos átomos de hidrogênio formando esse ângulo (STILLINGER, 1975 *apud* COULSON, 1952)

A molécula da água é polar, o que significa que parte da molécula tem carga parcial positiva e parte dela tem carga parcial negativa. A parte que tem a carga positiva tem os elétrons mais distantes do átomo de hidrogênio e a parte negativa tem os elétrons mais próximos do oxigênio, pois o oxigênio, nesse caso, é mais eletronegativo e exerce maior atração sobre os elétrons (Figura 3) (STILLINGER, 1975).

Figura 3 - Polaridade da molécula de água



Fonte: STILLINGER (1975).

A água como sendo um solvente universal e dipolar implica que substâncias com moléculas polares são nelas dissolvidas, enquanto que as apolares são insolúveis, por exemplo, água e óleo. Outras propriedades da água podem ser vistas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades da água

Massa molecular (g/mol)	18
Calor específico (cal/g°C)	1
Densidade (g/cm³)	1
Temperatura de fusão (°C - K)	0 - 273,15
Temperatura de ebulição (°C - K)	100 - 373,15

Fonte: (STILLINGER, 1975 *apud* EISENBERG; KAUZMANN, 1969).

3.4 O conceito de atividade de água

A água no alimento encontra-se na forma livre ou ligada. Quando livre, atua como solvente para sais e açúcares, promovendo reações químicas e crescimento microbiano. Quando ligada, está associada com outros grupos químicos, como grupos hidrofílicos de polissacarídeos e proteínas, sendo indisponível para reações

químicas ou para atuar como solvente (BARBOSA-CÁNOVAS et. al., 2007 *apud* BONE, 1973).

O conceito de atividade da água (a_w) vem sendo usado desde a década dos anos 50. Em 1953, William James Scott demonstrou que os microrganismos têm um nível de a_w limitante para o seu crescimento. Em 1957, Scott publicou uma revisão detalhada sobre os valores mínimos de a_w que condicionam o crescimento microbiano, sendo pesquisada a relação do conteúdo de água nos alimentos com a deterioração por microrganismos. Portanto, a partir desses estudos foram levantadas algumas áreas de pesquisa no campo da ciência dos alimentos, com base no conceito da atividade de água, sendo essas áreas:

- Métodos de controle da a_w ;
- Inibição microbiana a partir da redução da a_w ;
- Fatores que afetam a a_w ;
- Aplicação da a_w na conservação de alimentos.

Assim, durante as décadas de 1960 a 1990, as informações sobre a estabilidade e a influência da a_w sobre materiais químicos, enzimáticos e biológicos, começaram a aparecer rapidamente na literatura (LERICI; PIVA; DALLA-ROSA, 1983). Algumas dessas pesquisas pioneiras foram realizadas para observar a influência da atividade de água no controle de reações químicas (CHRISTIAN, 1961), na inativação enzimática (ACKER, 1969), compreender a formação de aglomerados e hidratação de pó (CHUY; LABUZA, 1994) e, otimização das propriedades físicas dos alimentos, tais como textura e migração de umidade (BOURNE, 1987 *apud* BONE, 1973).

A partir destas pesquisas, o conhecimento e aceitação de uma teoria quantitativa e dedutiva tornou-se tecnicamente viável sem grandes elementos de incerteza. Este período coincide com o advento acelerado dos computadores para a comunidade científica. Esses computadores têm proporcionado avanços numéricos essenciais em aspectos físicos e matemáticos, subjacentes no entendimento da atividade de água (STILLINGER, 1975), que na área de ciência dos alimentos, tem proporcionado estudos sobre o comportamento da água sob um sem número de

diversas matrizes alimentícias, além de serem pontos de pesquisa por um ramo da comunidade científica.

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção. Uma isoterma é uma curva que descreve, em uma unidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura (PARK; BIN; BROD, 2001), ou seja, a umidade de equilíbrio que o produto irá apresentar a uma determinada umidade relativa do ar e em uma determinada pressão e temperatura (LUZ et. al., 2006).

O estudo da curva de sorção, que relaciona esta atividade de água com a umidade relativa de equilíbrio, fornece informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem. A determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise dos materiais biológicos, devido a sua importância no que diz respeito a qualidade e estabilidade (PARK; BIN; BROD, 2001).

3.5 Influência da atividade de água nos alimentos

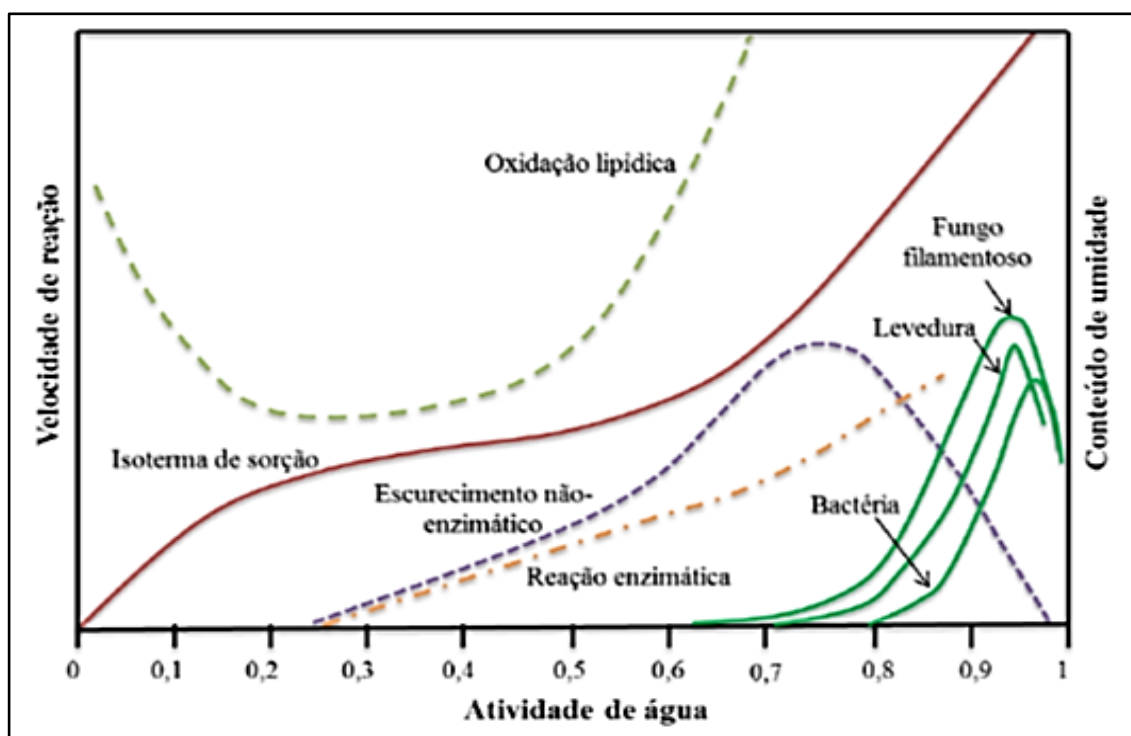
Labuza em 1970 apresentou uma revisão abrangente sobre a influência da a_w nas reações químicas em alimentos. Desde então, estudos intensos foram realizados nesta área, a fim de descrever o estado de energia da água que se encontra nos alimentos e, conseqüentemente, a sua disponibilidade para atuar como um solvente e participar em reações químicas ou bioquímicas (LABUZA, 1977). A influência da a_w na oxidação lipídica foi estudada extensivamente e revisada por Labuza (1975) e Troller e Christian (1978b). Além da oxidação lipídica, a atividade de água influencia outras reações como o escurecimento não enzimático, a degradação das vitaminas e outras reações de degradação. A influência da a_w sobre a taxa de reações de escurecimento não enzimáticas, também chamados de reações de Maillard, é descrita por Troller e Christian (1978a) e Bell (1995).

Por outro lado, a estreita relação entre a temperatura e a a_w é considerada como um dos fatores mais importantes na conservação e processamento de alimentos (VAN DER BERG, 1986). Em geral, as alterações específicas na cor, aroma, sabor, textura, estabilidade, e aceitabilidade dos produtos alimentares crus e

processados têm sido associadas com intervalos de a_w relativamente estreitos (ROCKLAND; NISHI, 1980).

Deste modo, numerosos tipos de reações químicas podem ocorrer em alimentos, resultando na deterioração do produto em pouco tempo, pois muitos dos seus ingredientes são suscetíveis à hidrólise ou ao rompimento com adição de água como, por exemplo, a acidificação do carbonato em bebidas causada pelo ambiente, promovendo a hidrólise do aspartame, obtendo-se uma diminuição do sabor. A oxidação é outra reação encontrada mais comumente: ácidos graxos e ácido ascórbico podem ser oxidados fornecendo mudanças na aparência do produto final e diminuindo o potencial das matérias primas (BRENNAN, 2006). Barbosa-Canovas et. al., (2007) mostram como a função da água na estabilidade dos alimentos é importante devido ao potencial que esta tem para contribuir nos processos de deterioração, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água



Fonte: BARBOSA – CÁNOVAS et. al., (2007).

As reações mostradas na Figura 4 têm sua velocidade relativa reduzida com a diminuição da a_w , até a a_w abaixo de 0,2 todas as reações estão praticamente

inibidas, com exceção da oxidação de lipídios. A oxidação de lipídios passa por um mínimo, depois sofre uma rápida elevação (VAN DER BERG, 1986). Não obstante, é importante notar que esta figura serve apenas como indicação de comportamento provável das reações num determinado alimento. Para se conhecer o comportamento real dessas reações num dado alimento, é necessário que sejam realizadas experiências para efetivamente se levantarem essas curvas. Os fungos filamentosos são os microrganismos mais resistentes à diminuição da atividade de água, sendo os principais responsáveis pela deterioração de alimentos na faixa de a_w de 0,61 – 0,70 (BEUCHAT, 1983). Isto se deve ao fato de que nessa faixa não há competição de bactérias.

3.6 Descrição física da atividade de água nos alimentos

Fisicamente, a atividade de água (a_w) pode ser descrita como a medida do estado da água nos alimentos e pode ser descrito de forma termodinâmica, pelo coeficiente de fugacidade, Equação (1).

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

onde f é a fugacidade da água no alimento e f_o é a fugacidade da água pura a uma determinada temperatura (GUILBERT; MORIN, 1986).

Para baixas pressões e temperaturas, a a_w pode ser obtida pela razão da pressão de vapor de água do alimento (P) e a pressão de vapor de água pura (P_o), como indicado na Equação (2).

$$a_w = \frac{P}{P_o} \quad (2)$$

No equilíbrio, existe uma relação entre a a_w de um alimento e a umidade relativa no equilíbrio (*U.R.E.*) do ar (expressa como porcentagem) no ambiente fechado em que esse se encontra, e portanto é sempre 100 vezes maior que o valor de a_w (COULTATE, 1996):

$$a_w = \frac{\% \cdot URE}{100} \quad (3)$$

A relação entre a U.R.E. e a a_w permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade, quando forem expostos a um ar com determinada umidade.

O grau em que a água interage com os componentes químicos presentes e contribui para a textura do alimento é definido como teor de umidade (g de água/100g de sólidos) e seu estado termodinâmico é definido pelo potencial químico na Equação (4).

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln a_w \quad (4)$$

em que: μ_1 = potencial químico da água, μ_0 = potencial químico no estado padrão, R é a constante dos gases (8,314 J/mol K), T é a temperatura absoluta (K) e, a_w é atividade de água termodinâmica (LABUZA, 1975). A força que promove as reações químicas com água num alimento é proporcional ao potencial químico da água existente nele. Pela formulação ou processamento, a atividade de água num alimento pode ser variada ou controlada (RIZVI, 2005).

3.7 Alimentos de umidades intermediárias

Na engenharia e ciência de alimentos, um valor elevado de atividade de água significa que o alimento possui água livre dentro da matriz; portanto, a camada de ar em equilíbrio com o alimento apresentará uma maior pressão parcial de vapor de água. Industrialmente, a adição de composto de baixo peso molecular, como açúcar invertido, é mais efetiva no abaixamento da a_w quando comparada à adição de material de alto peso molecular, como sacarose ou outros oligossacarídeos (BROCKWAY, 1989).

Já os alimentos com umidades intermediárias são aqueles com conteúdo de umidade situado entre 15 a 40% e com atividade de água maior que 0,85 (JOHNSTON; LIN, 1987) e atividades de água entre 0,65 – 0,90 (FERRO-FONTÁN;

CHIRIFE; BOQUET, 1981), sendo que o ajuste de a_w pela adição de umectantes, neste tipo de alimentos, é limitado por fatores como:

- Segurança;
- Concentrações efetivas;
- Compatibilidade com a natureza do alimento;
- Mudança de sabor do alimento;
- Alterações na cor

Portanto, o controle da atividade de água pode ser obtido por combinações de solutos (TROLLER; CHRISTIAN, 1978b).

Para altos conteúdos de umidade, a pressão parcial de vapor da água pelos sólidos presentes é semelhante à pressão da pressão parcial de vapor pelos solutos numa solução. A presença de sólidos não-solúveis é ignorada e a fase da solução determina a atividade de água (TOLEDO, 1991).

Em soluções ideais, a atividade de água é igual à fração molar da água x_w .

$$a_w = x_w \quad (5)$$

Em soluções não ideais, o coeficiente de atividade de água (y_w) Equação (6), corrige a não idealidade.

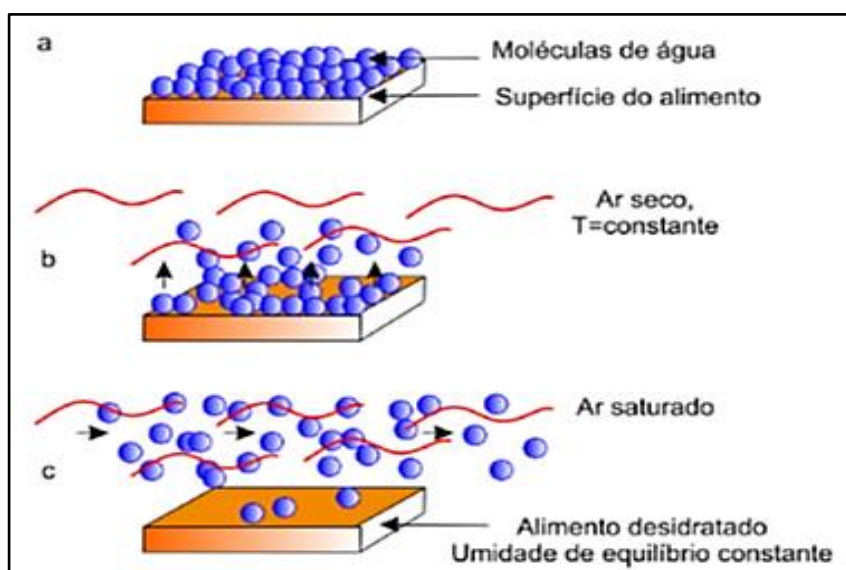
$$a_w = y_w x_w \quad (6)$$

Para este tipo de soluções, a lei de Raoult é geralmente citada para mostrar a dependência da atividade de água com a concentração de solutos em alimentos, mostrando uma grande especificidade de forma qualitativa. Diversos pesquisadores têm determinado valores de a_w , já que nos alimentos a fase da solução não é ideal. Além disso, existe também um grande interesse em prever a_w em fluidos alimentícios. Vários modelos de predição de a_w em soluções binárias (açúcares, sais ou ácidos) ou ternárias, têm sido aplicados nos últimos anos (CHEN, 1990; FERRO-FONTÁN; BENMARGUI; CHIRIFE, 1981).

3.8 Teor de umidade de equilíbrio

O teor de umidade de equilíbrio restante de um material seco, quando a taxa de secagem cai para zero em condições específicas do meio de secagem, é chamado de conteúdo de umidade de equilíbrio. A água está em equilíbrio com o vapor contido no ar de secagem, e a sua magnitude é uma função da estrutura e composição do tipo de material, bem como das condições de secagem (Figura 5). Os valores de umidade de equilíbrio previstos pela sorção de umidade estática e dinâmica nem sempre concordam em toda a faixa de umidade relativa do ar de secagem (BECKER; SALLANS, 1956).

Figura 5 - Esquema de equilíbrio molecular de um alimento durante o processo de secagem a diferentes momentos: (a) início, (b) processo de secagem e (c) final da secagem



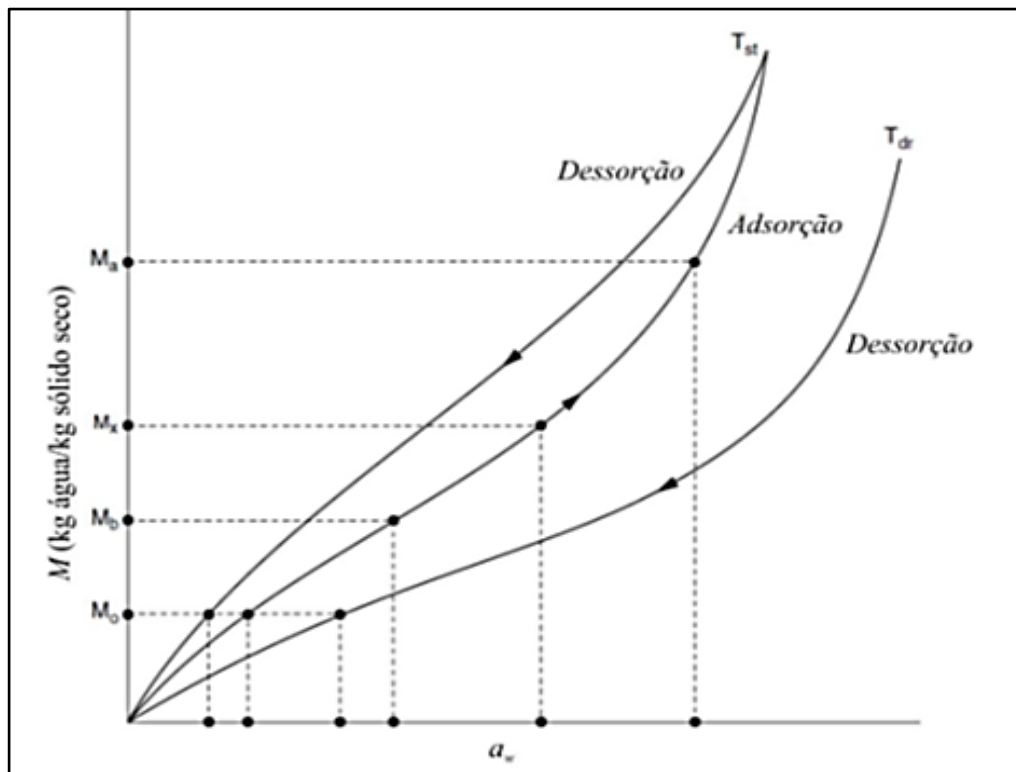
Fonte: BECKER; SALLANS (1956).

Autores como Gal (1983) e Heiss (1968) sugerem que um alimento passa por diferentes pontos de umidade de equilíbrio, sendo que esses pontos podem sugerir a qualidade do alimento, determinar o ponto final de secagem e, fornecer o conteúdo de umidade ideal do produto final seco a uma determinada atividade de água. Tal como ilustrado na Figura 6, o processo de secagem tem duas atividades de água alvo, a primeira, correspondente à umidade relativa ambiente que prevalece durante a secagem e, a segunda, que corresponde à temperatura de armazenamento

pretendida. Estes pontos permitem controlar o processo de secagem de forma eficiente, de modo que o alimento possa ser seco até obter um teor de umidade ótimo (máxima estabilidade e armazenamento). O conhecimento do ponto final de secagem também permite a avaliação da umidade máxima admissível do ar de secagem.

Durante o armazenamento de alimentos secos, o estudo isotérmico de adsorção é geralmente importante. Com base na Figura 6 podem ser vistos os pontos de marcação correspondente ao ponto final da primeira parte da curva isotérmica (M_b), o teor máximo de umidade admissível (M_x), onde o alimento torna-se inaceitável, e o ponto atmosférico (M_a), correspondente ao equilíbrio entre o material com a atmosfera do ambiente. Uma vez que estes pontos de marcação são dependentes da temperatura, o conhecimento da condição de armazenagem torna-se importante para uma determinação precisa (RIZVI, 2005).

Figura 6 - Isotermas de dessorção e de adsorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (M) e da atividade de águas (a_w)



Fonte: RIZVI (2005).

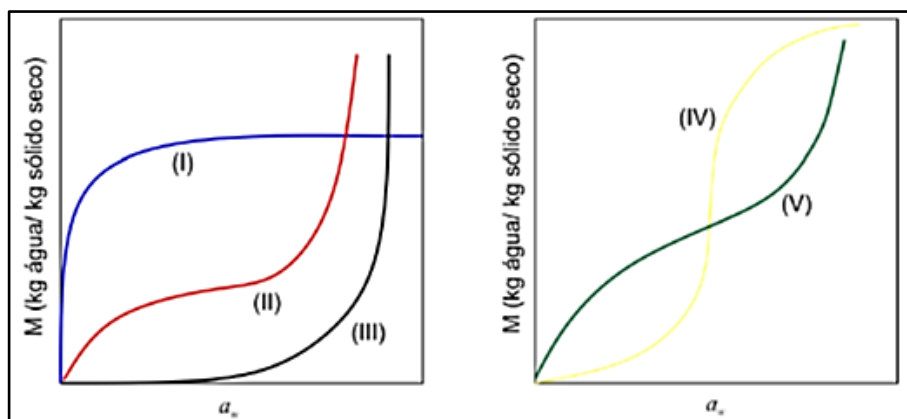
3.9 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são funções da a_w ou da umidade relativa de equilíbrio ($UR.e$) à temperatura constante. O fenômeno de sorção depende de muitos fatores, como composição química, estado físico-químico dos ingredientes e estrutura física. A relação entre o conteúdo total de umidade e a atividade de água no alimento, sobre faixas de valores a temperaturas constantes produz isotermas de sorção que podem ser expressas graficamente, como visto na Figura 7. Essas curvas de isotermas podem ser obtidas em duas formas:

- Isotermas de adsorção: são obtidas no material quando este está completamente seco, assim o incremento do conteúdo de umidade de equilíbrio à várias a_w , a uma temperatura constante, faz com que este material ganhe peso devido à entrada de água em sua estrutura.
- Isotermas de dessorção: são obtidas no material quando este está completamente úmido e, dependendo da a_w do sistema, a umidade de equilíbrio do material diminui na medida em que este cede água para o sistema.

Na maioria das representações gráficas das isotermas nos alimentos, observam-se que as tendências são não lineares ou formas sigmóides. Pesquisadores como Brunauer et. al. (1940) classificam as isotermas nos alimentos pela capacidade que têm os poros de adsorver gases por meio de forças como a de Van Der Waals. Na Figura 7, observa-se como são ilustrados os diferentes estados das isotermas segundo Brunauer et al. (1940).

Figura 7 - Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals



Fonte: BRUNAUER et. al. (1940).

Na Figura 7, pode-se observar que a curva tipo I é onde a água está fortemente ligada ao produto. Na curva tipo II, a água está pouco ligada ao produto e geralmente presente em pequenos capilares. Na curva tipo III, o conteúdo de água presente no produto encontra-se em grandes capilares onde pode ser considerada como água livre. As curvas tipo IV e V, a adsorção máxima ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor do ar (BARBOSA CÁNOVAS et. al., 2007).

Nos sólidos, o tamanho dos poros da estrutura interna resulta ser uma limitante para adsorver água, porém as isotermas de sorção da maioria dos alimentos são não-lineares, geralmente sigmoidais. A forma das isotermas pode ser modificada correspondentemente, passando do tipo II para III e do tipo IV para V (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

3.10 Métodos de determinação da isoterma de sorção

Muitas vezes, é necessário ajustar a a_w de alimentos para uma faixa de valores, a fim de obter os dados de sorção. As duas principais técnicas utilizadas para o ajuste da a_w são os métodos integrais e diferenciais (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002 *apud* NOUBER, 1981).

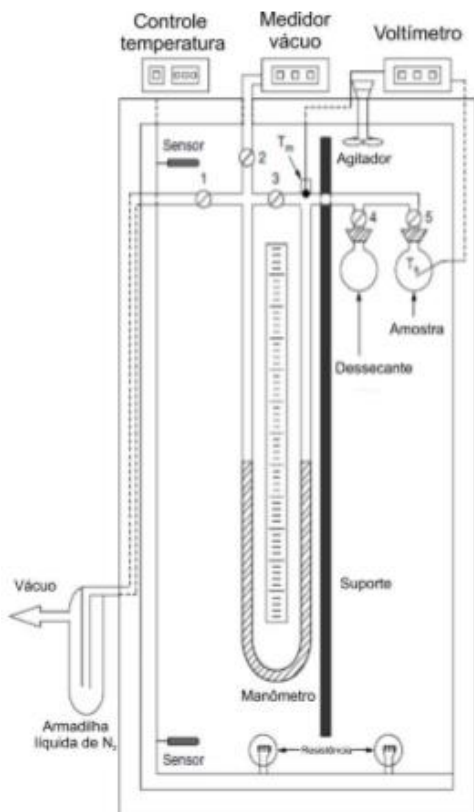
3.10.1 Método integral

O método integral envolve a colocação de várias amostras sob um ambiente controlado, onde continuamente é medido o teor de umidade, quando atingido peso constante, sob cada condição. Esses métodos empregam higrômetros de ponto de orvalho que detectam a condensação da água resfriada no vapor. Higrômetros elétricos medem a variação na capacitância e condutância de higrossensores. Muitos higrossensores são feitos com sais higroscópicos (LiCl), os quais absorvem a umidade proveniente da amostra (ALMUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

Lewicki et. al. (1978) estudaram as características destes equipamentos e forneceram, detalhes sobre a precisão das medições do vapor de saturação nas amostras. Um diagrama esquemático do sistema é mostrado na Figura 8. O método para a medição da pressão do vapor de água do alimento consiste na colocação entre 10 – 50 gramas de amostra no frasco de amostra, enquanto o balão

dessecante é preenchido com um material desidratante, geralmente CaSO_4 . Mantendo o frasco de amostra isolado, o sistema é colocado a vácuo a $200 \mu\text{Hg}$, por um tempo de 1 – 2 minutos. A fonte de vácuo é isolada fechando a válvula entre as extremidades do manômetro. Após atingir equilíbrio, isto é, ao redor de 30 – 50 minutos, a pressão exercida pela amostra é indicada pela diferença em altura manômetro óleo (ΔL_1). O frasco da amostra é subsequentemente descartado no sistema, e o frasco do dessecante é aberto. O vapor de água é removido por adsorção do dessecante, e as pressões exercidas por voláteis e gases são indicadas pela diferença nas extremidades do manômetro (ΔL_2), quando atingem níveis constantes. Para resultados mais precisos, é necessário que todo o sistema seja mantido a uma temperatura constante e, que a relação entre o volume da amostra e o do vapor seja grande suficiente, para minimizar as alterações na a_w devido à perda de água por evaporação, e que a uma baixa densidade, o vapor de pressão do óleo, possa ser utilizado como fluido manométrico.

Figura 8 - Esquema de um equipamento de medida contínua de atividade de água



Fonte: RIZVI (2005).

O método integral é o mais utilizado e padronizado para água. Muitos artigos publicados utilizam este método em várias temperaturas e atividades de água. Entre as vantagens, encontram-se (GAL, 1981):

- Determinação do peso exato da amostra.
- Minimiza a atuação da temperatura entre a superfície da amostra e o vapor de água circundante.
- Registra as variações de pesos das amostras em equilíbrio com sua respectiva pressão de vapor de água.
- Consegue um equilíbrio higroscópico entre as amostras e a pressão de vapor da superfície.

3.10.2 Método diferencial

O método diferencial emprega uma única amostra, que é colocada sob ambientes crescentes ou decrescentes de umidade relativa. Assim, o teor de umidade é medido após o equilíbrio. O método diferencial tem a vantagem de utilizar uma única amostra; daí, todos os parâmetros de amostra são mantidos constantes, para que o vapor de saturação da amostra entre em equilíbrio com o meio. Um inconveniente deste método é que este equilíbrio pode ser atingido em um tempo de vários dias ou semanas e a amostra pode sofrer várias mudanças degenerativas. Isto é particularmente verdadeiro para amostras que sofrem alterações rápidas na qualidade de seus atributos. O método integral evita esse problema porque cada amostra é descartada depois de feita a medida da a_w , assim o tempo para que ocorram grandes alterações no material é muito curto. As fontes comuns utilizadas para gerar os ambientes sob condições controladas no método diferencial para o ajuste da a_w nos alimentos, bem como para a calibração de dispositivos que medem a a_w , consistem de soluções saturadas de sais, ácido sulfúrico, e glicerol. Embora as soluções salinas saturadas sejam mais populares, elas são limitadas já que fornecem apenas os valores de a_w discretas em qualquer temperatura.

A a_w da maioria das soluções de sal diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da solubilidade dos sais e seus calores de fusão negativos. Os valores das soluções aquosas saturadas binárias selecionadas em várias

temperaturas compiladas por Greenspan (1977) são geralmente utilizadas como padrões. Estes valores foram obtidos por ajuste de uma equação polinomial de dados relatados na literatura entre 1912 e 1968 (Tabela 2), e os valores de algumas das soluções salinas selecionadas a diferentes temperaturas são dadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Equações de regressão da atividade de água dos sais em função da temperatura

Sais	Equações	R ²
LiCl	$\ln a_w = (500.95 \times 1/T) - 3.85$	0,976
KC ₂ H ₃ O ₂	$\ln a_w = (861.39 \times 1/T) - 4.33$	0,965
MgCl ₂	$\ln a_w = (303.35 \times 1/T) - 2.13$	0,995
K ₂ CO ₃	$\ln a_w = (145.00 \times 1/T) - 1.30$	0,967
MgNO ₃	$\ln a_w = (356.60 \times 1/T) - 1.82$	0,987
NaNO ₂	$\ln a_w = (435.96 \times 1/T) - 1.88$	0,974
NaCl	$\ln a_w = (228.92 \times 1/T) - 1.04$	0,961
KCl	$\ln a_w = (367.58 \times 1/T) - 1.39$	0,967

Fonte: RIZVI (2005).

Tabela 3 - Atividade de água de alguns sais em função da temperatura

Sal	Temperatura °C						
	5	10	20	25	30	40	50
Cloreto de lítio	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,112	0,111
Acetato de potássio	---	0,234	0,231	0,225	0,216	---	---
Cloreto de magnésio	0,336	0,335	0,331	0,328	0,324	0,316	0,305
Carbonato de potássio	0,431	0,431	0,432	0,432	0,432	---	---
Nitrato de magnésio	0,589	0,574	0,544	0,529	0,514	0,484	0,454
Iodeto de potássio	0,733	0,721	0,699	0,689	0,679	0,661	0,645
Cloreto de sódio	0,757	0,757	0,755	0,753	0,751	0,747	0,744
Sulfato de amônio	0,824	0,821	0,813	0,81	0,806	0,799	0,792
Cloreto de potássio	0,877	0,868	0,851	0,843	0,836	0,823	0,812

Nitrato de potássio	0,963	0,96	0,946	0,936	0,923	0,891	0,848
Sulfato de potássio	0,985	0,982	0,976	0,973	0,97	0,964	0,958

Fonte: RIZVI (2005).

Além dos sais, soluções de ácido sulfúrico com concentrações variáveis em água também são utilizadas para obter diferentes ambientes de umidades relativas controladas. As alterações na concentração da solução e a natureza corrosiva do ácido requerem cuidado na sua utilização. Uma padronização da solução é necessária para obter valores precisos de umidades relativas. Ruegg (1980) calculou os valores de soluções de ácido sulfúrico a diferentes concentrações como uma função de temperatura e da atividade da água, sendo seus valores apresentados na Tabela 4.

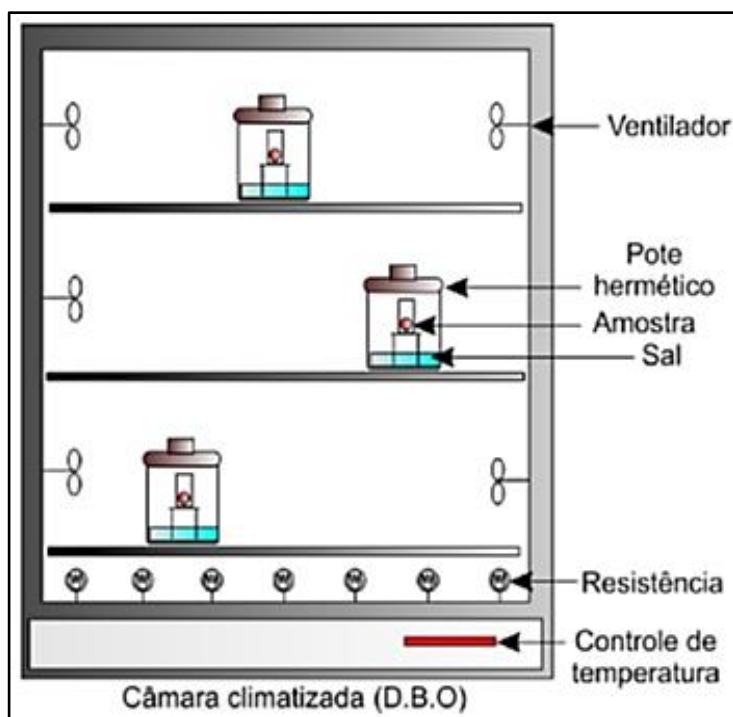
Tabela 4 - Atividade de água do ácido sulfúrico em função da concentração e temperatura

H ₂ SO ₄ (%)	ρ (g/cm ³)	Temperatura °C							
		5	10	20	23	25	30	40	50
5	1,0300	0,9803	0,9804	0,9806	0,9807	0,9807	0,9808	0,9811	0,9000
10	1,0640	0,9554	0,9555	0,9558	0,9559	0,9560	0,9562	0,9565	0,9000
15	1,0994	0,9227	0,9230	0,9237	0,9239	0,9241	0,9245	0,9253	0,9000
20	1,1365	0,8771	0,8779	0,8796	0,8802	0,8805	0,8814	0,8831	0,8000
25	1,1750	0,8165	0,8183	0,8218	0,8229	0,8235	0,8252	0,8285	0,8000
30	1,2150	0,7396	0,7429	0,7491	0,7509	0,7521	0,7549	0,7604	0,7000
35	1,2563	0,6464	0,6514	0,6607	0,6633	0,6651	0,6693	0,6773	0,6000
40	1,2991	0,5417	0,5480	0,5599	0,5633	0,5656	0,5711	0,5816	0,5000
45	0,3437	0,4319	0,4389	0,4524	0,4564	0,4589	0,4653	0,4775	0,4000
50	1,3911	0,3238	0,3307	0,3442	0,3482	0,3509	0,3574	0,3702	0,3000
55	1,4412	0,2255	0,2317	0,2440	0,2477	0,2502	0,2563	0,2685	0,2000
60	1,4940	0,1420	0,1471	0,1573	0,1604	0,1625	0,1677	0,1781	0,1000
65	1,5490	0,0785	0,0821	0,0895	0,0918	0,0933	0,0972	0,1052	0,1000
70	1,6059	0,0355	0,0377	0,0422	0,0436	0,0445	0,0470	0,0521	0,0000
75	1,6644	0,0131	0,0142	0,1650	0,0172	0,0177	0,1900	0,2180	0,0000
80	1,7221	0,0035	0,0039	0,0048	0,0051	0,0053	0,0059	0,0071	0,0000

Fonte: RUEGG (1980).

Para ambos os tipos de soluções saturadas é usada uma câmara climatizada para atingir o equilíbrio de vapor entre o material e o sistema, a uma determinada temperatura. A Figura 9 mostra o esquema de determinação pelo método diferencial, também chamado de estático gravimétrico.

Figura 9 - Esquema de determinação das isotermas de sorção pelo método diferencial



Fonte: RUEGG (1980).

3.10.3 Outros métodos

Além do método integral e diferencial, existem outros métodos baseados no equilíbrio isopiéstico e no potencial de adsorção.

O método isopiéstico baseia-se na diferença de equilíbrio das atividades de água de dois materiais num sistema fechado. A transferência de umidade ocorre através do contato direto entre os dois materiais, permitindo assim a circulação de grandes quantidades microcapilares de água e gás, ou através da manipulação das duas amostras por separado, permitindo que só aconteça a transferência na fase vapor (DUSHCHENKO; PANCHENKO; D'YACHENKO, 1969). A análise da concentração de água no material de referência, por exemplo, celulose microcristalina ou proteína, no equilíbrio, permite a determinação da atividade da

água a partir de uma curva de calibração (VOS; LABUZA, 1974). Este método perde para os outros dois porque a sensibilidade do método é altamente dependente da precisão da curva de calibração padrão. Este método também não é preciso em níveis de a_w inferior a 0,50 ou acima de 0,90 (TROLLER, 1983).

Por outro lado, o método do potencial de absorção emprega um capilar de absorção em gel, onde o potencial de absorção de um alimento é determinado utilizando o princípio tensiométrico. Este método é válido para altas atividades de água, sendo útil para materiais que ligam grandes quantidades de água (TAYLOR, 1961).

3.11 Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção

Para a tecnologia de processos, em especial na indústria de alimentos, farmacêutica, bebidas e álcool, é essencial um bom entendimento da umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção para estabelecer o conteúdo crítico do conteúdo de umidade de materiais de origem biológica e para potencializar a predição das mudanças na estabilidade dos alimentos.

Os alimentos contêm ingredientes que têm diferentes atividades de água e, durante o armazenamento, a umidade irá ser trocada até uma a_w final para atingir o equilíbrio. Salvin e Slawson (1959) desenvolveram uma equação simples e útil para prever a a_w no equilíbrio. Mais tarde, Labuza (1968) publicou seu trabalho clássico intitulado "Sorption Phenomena in Foods", onde analisou os modelos de sorção mais populares que usam os principais conceitos de fenômenos de sorção de água nos alimentos. Em 1969, Rockland aplicou a equação de Henderson aos dados de sorção em vários alimentos e introduziu a idéia de "Isotermas Localizadas." As isotermas localizadas dividem a curva em três regiões separadas por intercepções que delimitam as principais diferenças no tipo e caráter da ligação de água no sistema. Iglesias e Chirife (1976) apresentaram uma equação com múltiplas camadas de adsorção, originalmente desenvolvida por Halsey, para adsorção física em superfícies não uniformes, a qual pode ser usada, razoavelmente bem, para descrever as isotermas de sorção de água de uma grande variedade de alimentos e componentes alimentares. Essa equação tornou-se um dos modelos de dois

parâmetros de maior sucesso para descrever o comportamento de sorção de alimentos.

Estudos sobre sistemas de secagem e sua otimização podem ser feitos por simulação matemática. Na simulação utiliza-se um modelo matemático que representa satisfatoriamente a perda de umidade do produto durante o período de secagem (AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 1999; MARTINAZZO et. al., 2007b; FERREIRA & PENA 2010).

Para a predição do conteúdo de umidade de sorção, encontram-se ao redor de 270 modelos matemáticos em uso, com dois ou mais parâmetros como constantes. Os modelos são propostos para avaliar o conteúdo de umidade nas isotermas de sorção e classificam-se em: teóricos, semi-empíricos e empíricos (BARBOSA-CÁNOVAS et. al., 2007).

A modelagem matemática de um sistema dinâmico pode ser definida como um conjunto de equações que podem prever a precisão do processo. Os modelos matemáticos podem ser bem diferentes dependendo do sistema considerado e das circunstâncias particulares de cada um deles e é em função disto que um modelo pode ser mais adequado do que outros (Ogata, 2003).

Modelos baseados na cinética da monocamada, multicamada e a camada condensada são agrupados nos modelos teóricos. As constantes destes modelos, ao contrário dos modelos empíricos ou semi-empíricos, são propriedades físicas da matéria. Dependendo do modelo baseado na análise das isotermas, existe um segmento onde as constantes podem não ser satisfatórias, ou seja, que para cada tipo de alimento (dependendo de sua composição) a a_w influencia na determinação dos cálculos destas constantes (JOWITT et. al., 1987).

3.11.1 Modelos teóricos

3.11.1.1 Modelo de BET

O modelo da isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é um dos mais empregados para determinar o conteúdo de umidade da monocamada nos alimentos (KAREL, 1975). As duas constantes obtidas do modelo de BET são o teor de umidade da monocamada (X_m , kg/kg, b.s) e a constante de energia (c ,

adimensional), as quais se derivam da equação de Langmuir. O modelo opera em uma gama limitada de a_w , no entanto, o conceito de monocamada BET é um ponto positivo para a estabilidade da umidade de alimentos secos (TONON et. al., 2009) e um indicador de estabilidade com relação ao teor de umidade (LABUZA, 1968). A faixa de atividade de água para sua aplicação está entre 0 a 0,55 e valores acima destes resultam em uma variação não-linear muito grande quando se analisa graficamente a equação. O modelo linear é representado pela Equação (7).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m} \quad (7)$$

onde X é o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca “b.s” (kg água/kg sólido seco).

A constante c do modelo de BET pode ser representada por

$$c = \exp\left(\frac{Q_{st}}{RT}\right) \quad (8)$$

onde Q_{st} é o excesso ou total de calor de sorção (J/mol), R é a constante universal dos gases (J/mol·K) e T é a temperatura experimental em graus Kelvin (K). O valor de c depende das características de sorção e dos sítios de absorção que diminuem ao redor da monocamada. Para uma isoterma na região II, os valores flutuam entre 2 a 50. Quando o Q_{st} é muito grande, no caso da sorção química (curva tipo I), os valores variam de 50 a 200. Por outra parte, para isotermas tipo III onde se observam cristais, o $Q_{st} = 0$ e a constante c é menor que 2.

De acordo com considerações da natureza química da umidade, BET propõe para camadas poli-moleculares a Equação (9).

$$X = \frac{(X_m c a_w) (1 - (N+1) a_w^N N a_w^{N+1})}{(1 - a_w) (1 - (c-1) a_w - c a_w^{N+1})} \quad (9)$$

onde N é o número de camadas moleculares e X , a_w e X_m são os termos do modelo original (SIRIPATRAWAN; JANTAWAT, 2006).

4.11.1.2 Modelo de GAB

Nos anos recentes, o modelo da isoterma de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) Equação (10) tem sido usado para descrever o comportamento da sorção nos alimentos. O modelo conta com um número pequeno e razoável de parâmetros (três), o qual representa adequadamente os dados experimentais numa atividade de água de interesse prático nos alimentos que varia entre 0,10 a $\pm 0,90$. A equação de GAB é recomendada pela European Project COST 90 nas propriedades físicas dos alimentos e é conhecida como a equação fundamental para caracterizar a sorção de água dos alimentos (LABUZA; KANANE; CHEN, 1985; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

$$X = X_m \frac{CKa_w}{[(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)]} \quad (10)$$

onde X é o conteúdo de umidade de equilíbrio do material (kg/kg, b.s.), C é a constante de Guggenheim referente ao calor de sorção, K é a constante relacionada às propriedades das moléculas da multicamada e X_m é o conteúdo de umidade da monocamada (kg/kg, b.s.). As constantes C e K podem ser escritas como variáveis dependentes da temperatura:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right), \text{ onde } \Delta H_C = H_m - H_n \quad (11)$$

$$C = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right), \text{ onde } \Delta H_K = \lambda - H_n \quad (12)$$

Os valores ΔH_C e ΔH_K (kJ/kg) são funções do calor de sorção da água, onde H_m e H_n (kJ/mol) são os calores de sorção de água da monocamada e multicamada respectivamente, e λ (kJ/mol) a energia de vaporização da água pura (TELIS, GABAS, MENEGALLI, TELIS-ROMERO, 2000; BOQUET, CHIRIFE, IGLESIAS, 1978).

3.11.2 Modelos empíricos

3.11.2.1 Modelo de Halsey Modificado

Halsey (1948) desenvolveu uma equação que considera a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Ele assumiu que a magnitude do parâmetro b caracteriza o tipo de interação entre o vapor e o sólido. Se b é grande, a atração entre o sólido e o vapor é muito específica e não se estende para muito longe da superfície. Se b é pequeno, as forças de atração predominantes são de Van der Waals e são capazes de agir a grandes distâncias da superfície, sendo dada pela Equação (13).

$$a_w = \exp \left[\frac{-\ddot{a}}{RT \left(\frac{X}{X_m} \right)^b} \right] \quad (13)$$

onde \ddot{a} e b são as constantes do modelo.

Boquet, Chirife e Iglesias (1978) simplificaram a equação de Halsey e encontraram resultados satisfatórios para mais de 220 isotermas experimentais testadas. A forma simplificada da equação é:

$$a_w = \exp \left[\frac{-\ddot{a}}{X^b} \right] \quad (14)$$

3.11.2.2 Modelo de Henderson

O modelo de Henderson (1952), inicialmente, apresenta dois parâmetros empíricos, que na maioria dos casos não eram muito aplicados em alimentos. Só em casos muito especiais o modelo ajustava-se para determinar isotermas de sorção em alimentos. O modelo de 1952 é representado pela Equação (15).

$$\ln[\ln(1 - a_w)] = \ln C + b_H \ln m \quad (15)$$

Quando é analisado graficamente $\log(1 - a_w)$ vs. $\log(m)$, observa-se uma linha incomum, na qual a maioria dos casos não se encaixa. As constantes na equação são C e m e, b_H é a umidade de equilíbrio para o modelo de Henderson (kg/kg, b.s.). O modelo de Henderson, devido à sua simplicidade, é aplicado para alimentos com alto conteúdo de proteínas. Lopes Filho et. al. (2002) utilizaram o modelo de Henderson para determinar as isotermas de sorção em carne de jacaré; a equação empregada para o modelo foi:

$$1 - a_w = \exp(-KX^n) \quad (16)$$

onde K e n são as constantes do modelo.

3.11.2.3 Modelo de Oswin

O modelo de Oswin (1946) foi desenvolvido através de dois parâmetros empíricos aplicando a solução de séries progressivas para curvas sigmóides. O modelo é bastante simples para operar e válido para determinar a umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção de alimentos granulados (farinhas e cereais), carnes e vegetais. O modelo obtido é representado pela Equação (17).

$$X = a \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b \quad (17)$$

onde a e b são os parâmetros de ajuste do modelo.

3.11.2.4 Modelo de Chung e Pfof

Chung e Pfof (1967) propuseram um modelo (Equação 18) que assumisse uma relação direta entre o conteúdo de umidade e a mudança livre de energia de sorção.

$$\ln a_w = -\frac{C_1}{RT} \exp(-C_2 M) \quad (18)$$

onde C_1 e C_2 são constantes do modelo e, M é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s). A inclusão da temperatura no modelo permite a avaliação da dependência das constantes com a temperatura. Por outro lado, quando o termo RT é excluído do modelo, a versão modificada fica similar ao modelo desenvolvido por Bradley (1936), Equação (19).

$$\ln a_w = -C_1 \exp(-C_2 M) \quad (19)$$

O modelo apresentou bons coeficientes de ajuste para descrever o comportamento das isotermas experimentais de amendoim, assim como de outros grãos (CHUNG; PFOST, 1967).

3.11.2.5 Modelo de Chen

O modelo desenvolvido por Chen (1971) (Equação (20) é um modelo de três parâmetros baseado na teoria de secagem, em estado estacionário, onde a difusão é o principal mecanismo de transferência de massa.

$$a_w = \exp[C_1 - C_2 \exp(-C_3 M)] \quad (20)$$

onde C_1 , C_2 e C_3 são os parâmetros do modelo e, M é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s). Esta equação tem sido aplicada às isotermas de sorção de alguns cereais e grãos, obtendo-se bons ajustes. Quando o parâmetro C_1 é muito próximo ou igual a zero, a equação de Chen fica equivalente à equação de Bradley (Equação 19).

3.11.2.6 Modelo de Iglesias-Chirife

O modelo de Iglesias-Chirife (1976) (Equação 21) foi desenvolvido através do estudo da sorção de água em alimentos com alto conteúdo de açúcares, quando a

monocamada de sorção está completamente saturada e, a baixos conteúdos de umidade, a dissolução de açúcares tomam lugar. Este tipo de modelo foi baseado para isotermas tipo III, catalogadas por Brunauer et. al. (1940).

$$\ln\left[M + (M^2 + M_{0,5})^{1/2}\right] = C_1 a_w + C_2 \quad (21)$$

onde $M_{0,5}$ é a umidade de equilíbrio na $a_w = 0,5$, C_1 e C_2 são as constantes do modelo. Este modelo foi testado para 17 alimentos com alto conteúdo de açúcar (banana, amora, morango, framboesa, etc), sendo observados bons ajustes do modelo.

3.11.2.7 Modelo de Smith

O modelo de Smith (1947) (Equação 22) é um modelo empírico de dois parâmetros que descreve a parte final da curva de isotermas de sorção em biopolímeros de alto peso molecular.

$$M = A + B \ln(1 - a_w) \quad (22)$$

onde A e B são constantes do modelo. Este tipo de equação mostra bons resultados na faixa de atividades de água de 0,5 até 0,95.

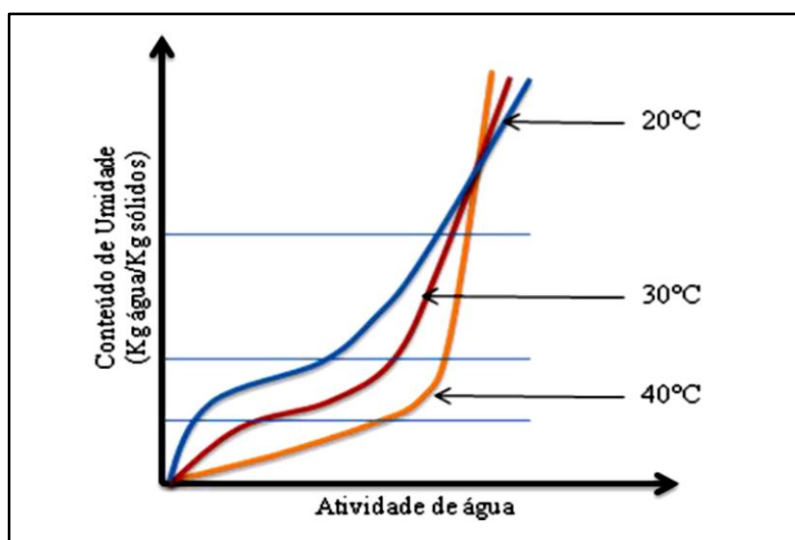
Alguns modelos podem ser considerados mais adequados que outros, porque descrevem com maior precisão o fenômeno de sorção numa ampla faixa de atividade de água, fornecendo parâmetros que permitem relacionar o efeito da temperatura (LABUZA; KAAANANE; CHEN, 1985).

3.12 Efeito da temperatura nas isotermas de sorção

O efeito da temperatura na isoterma de sorção é de grande importância dado que os alimentos são expostos a variações de temperatura durante o armazenamento e processamento, mudando constantemente a atividade de água. Quando se obtém um teor de umidade de equilíbrio em uma isoterma de sorção, a

temperatura deve ser especificada, por afetar a mobilidade das moléculas da água e a dinâmica de equilíbrio entre o vapor e as fases adsorvidas. Em geral, o efeito da temperatura no incremento da a_w , à uma umidade de equilíbrio constante, é alta para atividades de água intermediária. Observando a Figura 10, a atividade de água aumenta à medida que aumenta a temperatura para um teor de umidade constante e abaixo do cruzamento. Por outro lado, devido à natureza da ligação de água, a a_w constante, os alimentos que seguem a isoterma tipo II têm menos água a temperaturas superiores que a temperaturas mais baixas (BARBOSA-CÁNOVAS et. al., 2007).

Figura 10 - Mudanças na atividade de água para um alimento submetido a uma variação na temperatura



Fonte: BARBOSA-CÁNOVAS et. al. (2007).

Irvin Langmuir (1916) foi o primeiro pesquisador em descrever a dependência das camadas superficiais com a pressão de vapor a uma temperatura fixa. O efeito da temperatura na umidade das isotermas de sorção é bem discutido em detalhe, servindo como base na hora de definir as diferentes propriedades termodinâmicas da água nos alimentos (STRUMILLO; JONES; ZYLLA, 2006).

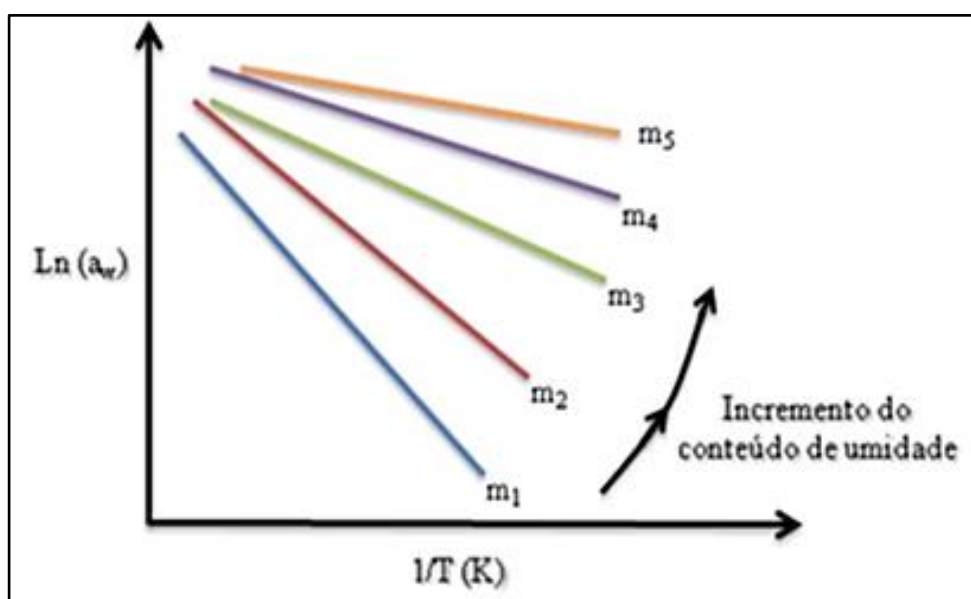
Outros autores como Labuza (1968) e Iglesias et. al. (1976) mostraram que a equação de Clausius-Clapeyron pode ser aplicada para prever a isoterma em qualquer temperatura, se o correspondente excesso de calor de sorção é conhecido, para um teor de umidade constante.

O efeito da temperatura segue a equação de Clausius-Clapeyron, Equação (23).

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{Q_{st}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (23)$$

onde a_{w2} e a_{w1} são as atividades de água nas temperaturas T_2 e T_1 (K), respectivamente. Q_{st} é o calor de sorção (J/mol) e R é constante universal dos gases (8,314 J/mol K). A partir da Equação (23), quando plotado o $\log a_w$ versus $1/T$ (K) são obtidas linhas retas para um conteúdo de umidade constante, como visto na Figura 11, sendo que a_w em qualquer temperatura, a uma determinada umidade de equilíbrio, pode ser encontrada. Por outro lado, a inclinação da linha (Q_s/R) se reduz a zero, quando o teor de umidade aumenta, devido à redução das interações da água (menos energia de ligação) com a superfície de adsorção, assemelhando-se mais ao comportando da água pura. O efeito da temperatura com respeito ao teor de umidade mostra ser maior a baixos conteúdos de umidade. Acima do valor de a_w de 0,8, não são observados efeitos da temperatura.

Figura 11 - Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs $1/T$ para a predição da a_w



Fonte: BARBOSA – CÁNOVAS et. al. (2007).

Em geral, o calor isostérico de sorção é maior que o calor latente de vaporização da água pura a uma dada temperatura e pode ser considerado como um indicativo de forças de atração intermoleculares entre os sítios sortivos e a água (STRUMILLO; JONES; ZYLLA, 2006).

A variação da entropia também pode ser associada com as forças de ligação ou de repulsão no sistema. A energia livre de Gibbs pode ser um indicativo da afinidade dos absorventes com a água, ou seja se a sorção de água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou em um processo não-espontâneo ($\Delta G > 0$). Por meio da equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 24), a variação na entropia diferencial molar pode ser calculada (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976).

$$\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (24)$$

onde ΔS é a entropia diferencial (J/mol K) e ΔG é a energia livre de Gibbs (J/mol). ΔG é derivada da seguinte equação:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (25)$$

Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é conhecida como um potencial que mede o trabalho "útil" ou o trabalho inicial obtido através de um processo isotérmico, em um sistema isobárico. Assim como em mecânica, onde a energia potencial é definida como a capacidade para realizar um trabalho, a similaridade entre diferentes potenciais tem significados diferentes. Mudanças na energia livre é resultado da absorção de água, as quais são geralmente acompanhadas de alterações na entalpia e entropia (GARCÍA; MOYANO; PEDRESCHI, 2008). Substituindo a Equação (25) na Equação (24) e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (26)$$

O conhecimento do efeito da temperatura sobre os fenômenos de sorção fornece informações úteis relacionadas a mudanças de energia no sistema. A

dependência da atividade de água com a temperatura pode ser estimada utilizando princípios termodinâmicos e equações de sorção em função da temperatura (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006).

Por meio da Equação (25), a energia livre de Gibbs é negativa quando o fenômeno de sorção ocorre espontaneamente. Durante a adsorção, a entropia diferencial será negativa, pois o sistema adsorvato-soluto torna-se ordenado na adsorção e perde graus de liberdade. Se ΔG for inferior a zero, q_s terá que ser negativo e, portanto, a adsorção é exotérmica. Da mesma forma, a desorção pode ser mostrada endotérmica. Assim, o aumento da temperatura vai causar uma diminuição correspondente na ΔS porque ΔG depende levemente da temperatura, provocando uma diminuição nas moléculas adsorvidas. Portanto, a adsorção diminui quando a temperatura aumenta. Apesar de que os maiores níveis de adsorção ocorrem a temperaturas mais baixas, as diferenças de entropia são geralmente pequenas. Às vezes, no entanto, maiores diferenças de entropia são observadas. Embora não exista uma tendência especial que represente essas diferenças de entropia, a temperatura pode afetar vários fatores ao mesmo tempo. Por exemplo, um aumento na temperatura pode aumentar as taxas de adsorção, reações de hidrólise e de recristalização (RIZVI, 2005).

3.13 Efeito da pressão nas isotermas de sorção

Embora, a pressão tenha um efeito sobre a a_w em um sistema alimentício, seu efeito é menor comparado com o efeito da temperatura. Deste modo, o efeito da pressão pode ser negligenciado a menos que pressões elevadas sejam utilizadas, como no caso de um processo de extrusão. O efeito termodinâmico da pressão sobre a atividade foi discutido por Glasstone e Lewis (1960), mostrando que uma mudança na pressão total do sistema irá afetar a pressão de vapor. Em condições de equilíbrio, qualquer mudança no potencial químico do estado líquido irá ser igual à variação do potencial químico do vapor. Assim, começando com o ponto de equilíbrio do potencial químico da água e o estado de vapor:

$$d\mu_L = V_L dP_T = d\mu_V = V_V dP_V \quad (27)$$

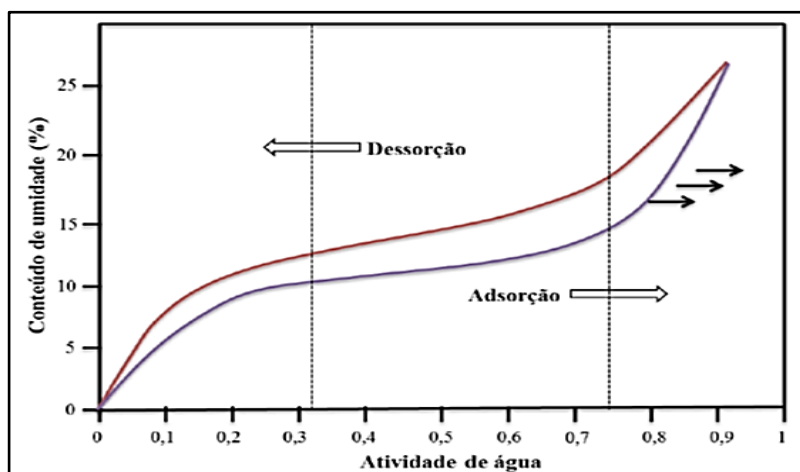
onde V_L e V_V são os volumes molares do líquido e do vapor, respectivamente, e P_T e P_V são os gradientes de pressão total e de pressão de vapor, respectivamente. A Equação (27) pode ser escrita em função da atividade de água, isto é:

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{\bar{V}_L}{RT} [P_2 - P_1] \quad (28)$$

3.14 O fenômeno de histerese

A aplicação dos princípios de reversibilidade na termodinâmica ajuda no entendimento das interações alimento-água para a desidratação e armazenamento de alimentos, com alguns limitantes. Estas limitações devem-se, em sua maioria, ao fenômeno de histerese que está presente em quase todos os estudos sobre alimentos, e causa erros nos cálculos das funções termodinâmicas, por exemplo, a entalpia e entropia de água por sua condição de irreversibilidade (Figura 12). Uma das razões desta irreversibilidade encontra-se entre dois pontos durante o processo de secagem (desorção). Alguns solutos supersaturados estão abaixo do ponto de cristalização a uma determinada a_w e desta forma podem conter mais água na mesma a_w . Alimentos com alto conteúdo de açúcar exibem este fenômeno. Outra descrição é sobre a capilaridade, que está relacionada com os poros que podem absorver mais água abaixo da a_w , na qual ocorre a adsorção, devido ao fato dos materiais porosos atraírem maior quantidade de água (RIZVI, 2005).

Figura 12 - Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção



Fonte: Rizvi (2005).

A histerese está relacionada à natureza e ao estado dos componentes nos alimentos. Deve-se às características estruturais dos reagentes, que alteram a acessibilidade energética nos sítios polares, fornecendo uma movimentação ou mudança na umidade do sistema (ALMUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria prima

A matéria-prima utilizada neste estudo foi o resíduo sólido resultante do processamento da fécula de mandioca proveniente de uma indústria da região noroeste de São Paulo, que processa mandioca para a produção de fécula. O resíduo industrial foi coletado e transportado em caixas térmicas até o laboratório de processos da UNESP campus de São José do Rio Preto, para ser desidratada num secador convectivo de bandejas (ROSA et. al. 2015), a 50°C, por, aproximadamente, 24 horas, e triturada em moinho de rotor (Marconi, MA-090CFT), com peneira de 30 mesh, obtendo-se a farinha de bagaço de mandioca (FBM).

4.2 Caracterização do resíduo

O farelo de mandioca foi submetido a análises físico-químicas realizadas em triplicata utilizando a metodologia recomendada pelo Instituto Adolfo Lutz (2005), pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (1999) e Silva (2012) com algumas adaptações. As análises físico-químicas realizadas no farelo de mandioca incluem a determinação de pH, perda por dessecação, resíduo por incineração, lipídeos ou extrato étereo, proteínas pelo método de Kjeldahl modificado e fibra alimentar total-método enzimático gravimétrico.

4.2.1 Determinação de pH

O pH das amostras foi avaliado pelo processo potenciométrico descrito na norma do Instituto Adolfo Lutz (2005) utilizando-se de um pHmetro digital da marca comercial Quimis e modelo Q-400MT. Em solução homogeneizada do produto com água destilada e previamente calibrado, foi determinado o pH diretamente da amostra.

4.2.2 Perda por dessecação (umidade)

A umidade das amostras foi determinada pela técnica de secagem direta em estufa descrita pela norma do Instituto Adolfo Lutz (2005) utilizando-se de uma balança semi-analítica marca comercial Bioprecisa modelo FA-2104N, estufa a vácuo marca comercial Alfax modelo 400-4ND e dessecador com sílica gel. A equação 29 foi utilizada para o cálculo do percentual de umidade das amostras.

$$U_i(\%) = \left[\left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \right] \quad (29)$$

onde:

$U_i(\%)$ = percentual de umidade inicial do resíduo (base úmida)

m_i = massa inicial do resíduo

m_f = massa final em determinado tempo de controle

4.2.3 Resíduos por incineração – Cinzas

As cinzas foram determinadas pela técnica descrita na Portaria N°108 do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As amostras foram pesadas em balança semi analítica marca comercial Bioprecisa modelo FA-2104N, submetidos a mufla marca comercial Quimis modelo Q-355D2 e resfriadas em dessecador com sílica gel. A equação (30) foi utilizada para o cálculo do percentual de cinzas das amostras.

$$C(\%) = \left[\left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \right] \quad (30)$$

onde:

C = percentual de cinzas

m_i = massa inicial do resíduo.

m_f = massa final em determinado tempo de controle

4.2.4 Lipídeos ou Extrato Etéreo

Os lipídeos foram determinados pela técnica de extração direta em Soxhlet, descrita pela norma do Instituto Adolfo Lutz (2005). A amostra submetida à técnica de determinação de umidade foi utilizada para a determinação de lipídeos. Utilizou-se um aparelho extrator tipo Soxhlet, eter de petróleo como solvente, balança analítica marca comercial Bioprecisa modelo FA-2104N e estufa a vácuo marca comercial Alfax modelo 400-4ND. A equação (31) foi utilizada para o cálculo do percentual de lipídeos.

$$L = \left[\left(\frac{m_{fb} - m_{ib}}{m_i} \right) \times 100 \right] \quad (31)$$

onde:

L = lipídeos

m_{fb} = massa final do balão

m_{ib} = massa inicial do balão

m_i = massa inicial do resíduo

4.2.5 Proteínas – Método de Kjeldahl modificado

A determinação de proteínas foi baseada nos métodos de Micro Kjeldahl descritos na Instrução Normativa N°20 (1999) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e na norma do Instituto Adolfo Lutz (2005). Para a digestão e desmineralização da amostra utilizou-se um bloco digestor marca comercial Quimis modelo 53BDN12. Para a destilação foi utilizado um destilador marca comercial Alfax modelo LS 0361. E para o cálculo do percentual de proteína da amostra utiliza-se a equação (32):

$$P(\%) = \frac{V \times 0,14 \times f}{mi} \quad (32)$$

onde:

P (%) = proteína

V = volume de ácido utilizado na titulação

f = fator de conversão (6,31)

m_i = massa inicial do resíduo

4.2.6 Fibra alimentar total – método enzimático gravimétrico

A determinação de fibra alimentar foi baseada no método enzimático-gravimétrico descrito na norma do Instituto Adolfo Lutz (2005) com algumas adaptações. A metodologia baseia-se na gelatinização e hidrólise parcial do amido em um banho maria marca comercial Quimis modelo Q226M2, com uma alfa-amilase termorresistente, seguida de hidrólise da proteína com uma protease e hidrólise do amido residual com uma amiloglucosidase. Em seguida, a porção fibra foi precipitada pela adição de etanol 95%, seguido de filtração com membrana de 0,2 μm e lavagem do resíduo com acetona. As membranas contendo os resíduos foram secas em estufa a 105°C marca Alpax modelo 400-4ND durante uma noite. Posteriormente pesados em balança semi-analítica marca comercial Bioprecisa modelo FA- 2104N, A equação (33) foi utilizada para determinar o percentual de fibra alimentar.

$$FA(\%) = \left[\left(\frac{m_f - m_i - C - P}{m_i} \right) \times 100 \right] \quad (33)$$

onde:

FA (%) = fibra alimentar

m_i = massa inicial do resíduo

m_f = massa final em determinado tempo de controle

C = cinzas

P = proteína

4.2.7 Carboidratos

O teor de carboidratos foi calculado por diferença considerando a fração de fibra alimentar total determinada pelo método enzimático-gavimétrico, o teor de cinzas, o percentual de lipídeos e a fração de proteínas (total %).

4.3 Determinação das isotermas de sorção

O conteúdo de umidade de equilíbrio do resíduo de mandioca foi determinado pelo método gravimétrico estático (JOWITT et. al., 1987), seguindo os procedimentos na obtenção das isotermas de adsorção (para a amostra de resíduo de mandioca seco), nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 55, 65, 70, 75 e 80 °C. Onze soluções salinas saturadas foram preparadas correspondentes a umidades relativas entre 2,0 e 90,0%. Cada solução foi transferida para os frascos de vidro independentes ocupando um espaço de aproximadamente 1,5 cm de profundidade na parte inferior, como indicado na Figura 13.

No mesmo recipiente, as amostras em triplicata de cada material, foram pesadas em recipientes pequenos e colocados em uma D.B.O correspondente à temperatura de estudo. Para os dois tipos de isotermas, o tempo de equilíbrio requerido foi de 4 a 5 semanas, baseado na variação do peso expresso em base seca, que não superou o 0,1% (0,001 g/g, b.s.). A umidade de equilíbrio foi determinada pelo método AOAC 934.06 em estufa a vácuo.

Figura 13 - Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção



Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

Tabela 5 - Equações não lineares usadas para se obter uma atividade de água como uma função da temperatura para diferentes soluções salinas

Sais	Equações	R^2_{adj}
LiBr	$a_w = 13.511 + 2.753 \times 10^{-9} T^3 - 38.942 \times 10^{-2} \ln(T) - 11.264 \exp(1/T)$	0,999
LiCl	$a_w = -0.529 - 1.607 \times 10^{-9} T^3 - 0.120 \ln(1/T)$	0,999
LiI	$a_w = 80.628 - 1475.4 (1/T) + 12.473 \times 10^{-5} T^2 - 1.672 \times 10^{-7} T^3 - 14.42 \exp(T)$	0,999
MgCl ₂	$a_w = -224.38 - 54.236 \times 10^{-2} T + 86.148 \times 10^{-5} T^2 - 6.150 \times 10^{-7} T^3 + 57.240 \ln(T)$	0,998
NaI	$a_w = -21.484 + 21.594 \times 10^{-2} T - 6.999 \times 10^{-4} T^2 + 7.436 \times 10^{-7} T^3$	0,999
NaBr	$a_w = -13.842 + 1.525 \times 10^{-1} T - 5.259 \times 10^{-4} T^2 + 5.923 \times 10^{-7} T^3$	0,999
KI	$a_w = 4.980 - 15.764 \times 10^{-4} T + 72.397 \times 10^{-10} T^3 + 70.437 \times 10^{-2} \ln(1/T)$	0,999
NaNO ₂	$a_w = -44.552 - 55.391 \times 10^{-4} T + 66.838 \times 10^{-9} T^3 - 10.537 \ln(1/T)$	0,999
NaCl	$a_w = -72.517 - 83.183 \times 10^{-3} T + 99.738 \times 10^{-9} T^3 - 16.749 \ln(1/T)$	0,999
KCl	$a_w = 71.877 \times 10^{-1} - 62.011 (1/T) + 5.703 \times 10^{-9} T^3 + 11.035 \times 10^{-1} \ln(T)$	0,999

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

4.4 Modelagem matemática e análise estatística das isotermas de sorção

Para as isotermas de sorção do subproduto estudado, foram empregados alguns dos modelos mostrados no item 4, sendo que seus parâmetros iniciais foram ajustados para que o conteúdo de umidade de equilíbrio pudesse ser descrito como uma função da temperatura e atividade de água (BAHLOUL; BOUDHRIUA; KECHAOU, 2008; GUOLA et. al., 2008; IGLESIAS; CHIRIFE, 1976; PAGANO; MASCHERONI, 2005; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001). Assim, os modelos teóricos de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) (Equação 34) e Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Equação 35), bem como os modelos empíricos de Halsey (Equação 36), Iglesias-Chirife (Equação 37), Oswin (Equação 38) e Henderson (Equação 39), foram empregados para simular o comportamento das isotermas de adsorção experimentais do subproduto.

$$X = \frac{X_m CKa_w}{(1 - Ka_w)(1 + (C - 1)Ka_w)} \quad (34)$$

$$X = \frac{X_m CKa_w}{[(1 - a_w)(1 + (C - 1)a_w)]} \quad (35)$$

$$X = \left[\frac{\exp(a - bT)}{[-\ln(a_w)]} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (36)$$

$$X = (a + bT) \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right] + c \quad (37)$$

$$X = (a + bT) \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (38)$$

$$X = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{a(b + T)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (39)$$

onde a , b e c são as constantes dos modelos empíricos, a_w é a atividade de água (adimensional), X é o conteúdo de umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s.) e X_m é a umidade de equilíbrio da monocamada dos modelos de GAB e BET (kg/kg, b.s.). Para os modelos teóricos de GAB e BET, as constantes C e K podem ser escritas nos termos das Equações (40) e (41):

$$C = C_0 \exp\left[\frac{H_m - H_n}{RT}\right] \quad (40)$$

$$C = K_0 \exp\left[\frac{\lambda - H_n}{RT}\right] \quad (41)$$

onde C_0 é o parâmetro do modelo de GAB e BET, K_0 é o parâmetro do modelo de GAB, H_m e H_n são o calor de sorção de água da monocamada e multicamada (kJ/mol), λ é o calor de vaporização da água pura (kJ/mol), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases (8.314 kJ/kmol K). Na Equação 39 a constante C do modelo de BET representa a diferença logarítmica entre o potencial químico das moléculas do adsorbato no estado puro da água na primeira camada de sorção, enquanto representa a diferença nas camadas acima da monocamada no modelo de GAB. Já a constante K é definida como a diferença de energia do adsorbato no estado puro da água, nas multicamadas. O produto de ambas constantes, C e K , do modelo de GAB, representam o equivalente da constante C do modelo de BET (RIZVI, 2005; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

Os parâmetros teóricos (X_m , C_0 , K_0 , H_m , H_n) e empíricos (a , b , c) foram estimados através das funções do programa Matlab® R2011b (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA).

Uma vez estabelecido o melhor modelo de ajuste para os ensaios experimentais, empregaram-se as funções do Matlab para estimar os parâmetros na regressão, diagnosticar a qualidade estatística dos modelos e determinar se os residuais entre os dados experimentais e calculados seguem uma distribuição normal, respectivamente.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) (Equação 42), o erro médio relativo (MRE) (Equação 43) e a raiz quadrada do erro médio quadrático ($RMSE$) (Equação 45) foram usados para avaliar a eficiência dos procedimentos matemáticos. O parâmetro estatístico R^2_{adj} , conhecido como a variação explicada, ajusta o coeficiente de determinação baseado no número de parâmetros do modelo, sendo um critério que define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais. Tem importante utilidade quando se compara modelos com um número diferente de coeficientes embutidos. Os parâmetros estatísticos MRE e $RMSE$ são critérios que avaliam a precisão das estimativas (CANO-HIGUITA et. al., 2015).

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^i (X_j^* - \bar{X}_j)^2}{\sum_{j=1}^i (X_j - \bar{X}_j)^2} \quad (42)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{i-1}{i-i_p} \right) (1 - R^2) \quad (43)$$

$$MRE = \frac{100}{i} \sum_{j=1}^i \frac{|X_j - X_j^*|}{X_j^*} \quad (44)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i (X_j - X_j^*)^2} \quad (45)$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação entre os valores experimentais e calculados pelo melhor modelo de ajuste, X e X^* representam os valores experimentais e os valores calculados, i é o número de dados experimentais e i_p é o número de parâmetros do modelo.

4.5 Abordagem termodinâmica

A dependência da temperatura da isoterma pode ser representada pelo calor isostérico de adsorção, que assume invariante com temperatura. Traçando $\ln(a_w)$ em função da $(1/T)$ em uma umidade de equilíbrio estável, o calor isostérico de sorção ou entalpia de sorção (Q_{st}) pode ser determinada pelo declive da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 46). A aplicação do presente método requer a medição das isotermas de adsorção de, pelo menos, três temperaturas. O Q_{st} também é definido como a diferença entre o calor integrante de sorção (Q_{st}) e o de calor de vaporização da água (λ):

$$\left. \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} \right|_{x_w} = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (46)$$

Obtiveram-se os valores de Q_{st} , comum para expressar o calor isostérico de sorção como uma função do teor de umidade de equilíbrio pela equação de Riedel:

$$q_{st} = C_r \exp(-B_r X_{w,eq}) \quad (47)$$

Dado que as propriedades termodinâmicas podem expressar o comportamento de adsorção de água, a Equação (47) representa a variação de entropia diferencial molar de adsorção (Δs) por Gibbs-Helmholtz equação:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (48)$$

Considerando que a energia livre de Gibbs é calculada como:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (49)$$

Combinando a Equação (48) e Equação (49), a mudança na energia livre de Gibbs é expressa pelas variações de entalpia e entropia ambas, resultando na Equação (50):

$$\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (50)$$

Desta forma, a entalpia e entropia de adsorção podem ser calculadas a partir da Equação (21) pelo mesmo procedimento tal como descrito para o calor isostérico de sorção, extraindo valores de declive ($\Delta H / R$) e do coeficiente linear ($\Delta S / R$).

Correlacionando os valores obtidos de ΔH contra ΔS para os dados de adsorção, uma tendência linear é esperada para confirmar a teoria da compensação de adsorção:

$$\Delta H = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (51)$$

Nesta relação, a temperatura T_B é isocinética e representa a temperatura a que todas reações da série procedem à mesma taxa.

Outro teste para validar a teoria da compensação está comparando a temperatura isocinética com a temperatura média harmônica T_{hm} , que é definida como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (52)$$

Para um $(1-\alpha)$ intervalo de confiança de 100%, de T_B pode ser calculado a partir de:

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (53)$$

Onde

$$T_B = \frac{\sum (\Delta H - \overline{\Delta H}) (\Delta S - \overline{\Delta S})}{\sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (54)$$

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum (\Delta H - \overline{\Delta G}_B - T_B \Delta S)^2}{(m-2) \sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (55)$$

Onde: m é o número de $(\Delta H, \Delta S)$ pares de dados, H a entalpia média, e S a média entropia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do resíduo bagaço de mandioca

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos das análises físico-químicas dos resíduos de mandioca em datas diferentes de processamento com seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 6 - Composição do bagaço de mandioca úmido para 11 amostras

Amostra	Umidade (%)	Matéria Seca* (%)	Proteína (%)	Cinza (%)	Lipídeos (%)	Carboidratos* (%)
1	85,08	14,92	1,73	2,36	1,18	9,65
2	85,92	14,09	1,58	2,08	1,08	9,35
3	81,58	18,42	1,55	1,92	1,05	13,90
4	81,08	18,92	1,33	1,19	0,73	15,68
5	85,08	14,92	1,73	2,36	1,18	9,65
6	82,58	17,42	1,79	1,98	1,11	12,54
7	82,58	17,42	1,11	1,32	0,74	14,25
8	83,92	16,08	1,26	1,54	0,94	12,33
9	82,90	17,10	1,83	2,23	1,08	11,96
10	85,04	14,96	1,57	1,52	1,02	10,85
11	81,79	18,22	1,52	2,25	1,01	13,44
Media	83,41	16,59	1,55	1,89	1,01	12,14
Sd	1,67		0,23	0,42	0,16	

* 100 – umidade ** carboidratos = matéria seca – proteína – cinzas – lipídeos

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

A composição do bagaço de mandioca foi determinada com base em análises de onze amostras coletadas em 11 dias diferentes de produção de amido,

permitindo avaliar a mudança relativa da composição dos resíduos para proporcionar dados expressivos.

Pelos dados de composição apresentados na Tabela 6, o teor de umidade do bagaço de mandioca apresentou alto teor de umidade entre 81,08-85,92%, o que confirma a necessidade do processo de secagem para remover a água e expandir o armazenamento por períodos mais longos até o seu destino.

Relativamente baixos teores de proteínas, gorduras e cinzas foram evidenciados, e as suas variações podem ser relacionadas com o uso de diferentes variedades de mandioca nas diferentes datas de produção e também a uma não padronização do processo.

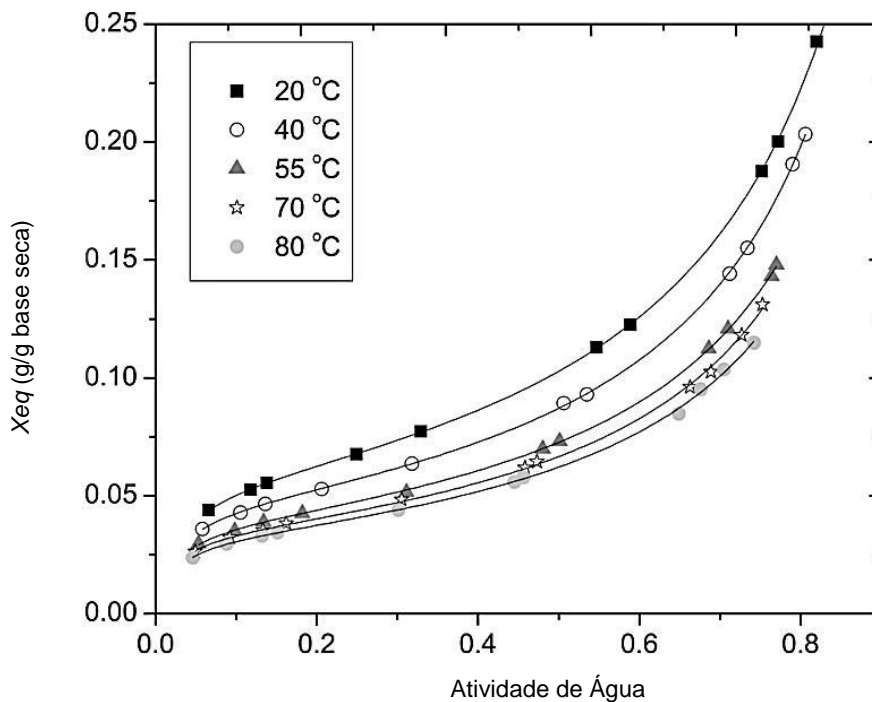
O teor de matéria seca foi semelhante aos encontrados por Teixeira et. al. (2010) (17,5%) e Cereda (1995) (14,88%) para o bagaço de mandioca. Evidenciou-se que matéria seca é composta principalmente por carboidratos, atingindo um valor de 82,85%.

Muitos autores têm destacado grande conteúdos (> 50%) de amido nesta matéria seca. O amido é um composto com valiosas propriedades e pode ser utilizado em vários processos. A sua composição de monômeros de glicose limitada pela ligação α - (1,4) enfatiza a grande capacidade de liberação de matéria fermentável como substrato para microrganismos e para a produção de bioetanol.

5.2 Isotermas de adsorção

Os valores de umidade de equilíbrio (X_{eq}) e atividade de água (a_w) foram obtidos na faixa de 0,024-0,269 g / g de matéria seca e de 0,046 e 0,873, respectivamente. O teor de umidade de equilíbrio aumentou à medida que a temperatura diminuiu para as atividades de água fixas, enquanto que um aumento foi observado com um aumento da atividade da água para temperaturas específicas. Os pares de dados (X_{eq} , a_w) foram plotados e ajustados nas Equações dos Modelos de Peleg, Halsey, Henderson, Oswin e GAB, para todas as temperaturas.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de FBM para algumas temperaturas intermediárias adaptadas com a equação de GAB

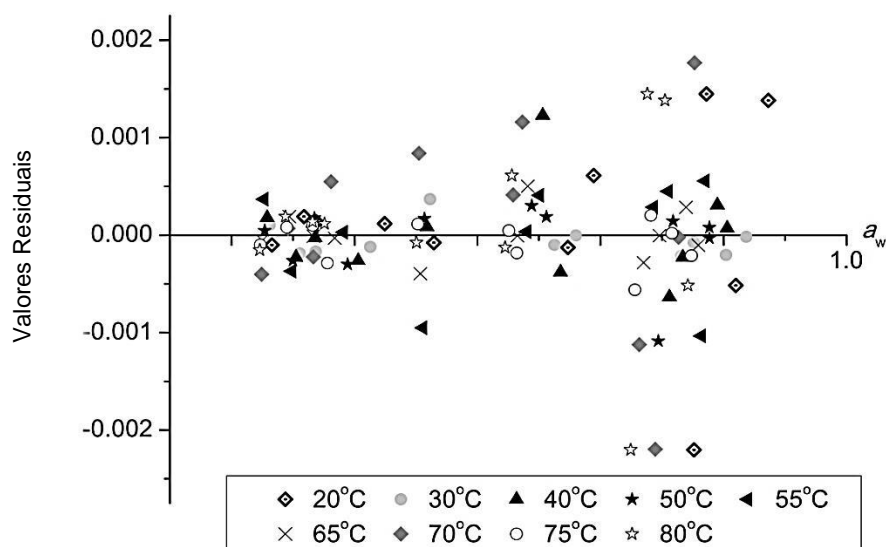


Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

Pelo gráfico apresentado na Figura 14, as formas isotérmicas pareciam seguir um comportamento sigmóide, típico das isotermas do tipo II, o que caracteriza produtos com água pouco ligada à eles e geralmente presente em pequenos capilares. Este tipo de isoterma pode ser classificada em três regiões: uma primeira que corresponde à umidade da monocamada, fortemente limitada na matriz do produto. A segunda que é quase linear, correspondente à água da multicamada; e a terceira região está relacionada com a água livre disponível para reações químicas.

Após a avaliação dos parâmetros de adaptação aos dados experimentais dispostos na Tabela 6, o modelo de Henderson demonstrou o menor valor R^2_{adj} seguido pelas equações de Oswin e Halsey. O modelo de Peleg indicou uma boa precisão dos dados experimentais, mas a quantidade de parâmetros implicados em RMSE menor é maior do que o RMSE da equação de GAB. Desta forma, o modelo de GAB mostrou ser a melhor forma para representar as isotermas de adsorção, conforme descrito na Figura 15 para algumas temperaturas intermediárias.

Figura 15 - Distribuições de gráficos residuais para equação GAB em todas as temperaturas



Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

Os ajustes da equação de GAB tiveram maior RSME, e nenhuma distribuição padrão nos gráficos residuais (Figura 15).

Tabela 7 - Parâmetros de ajuste de dados de adsorção para os modelos propostos

GAB					
Temperatura (°C)	X_m	C	k	R^2_{adj}	RMSE
20	0,0561	41,1140	0,93702	0,9999	0,0007
30	0,0524	64,3790	0,93824	0,9999	0,0002
40	0,0464	45,5290	0,95924	0,9999	0,0005
50	0,0403	46,7159	0,96273	0,9999	0,0004
55	0,0386	47,4302	0,96107	0,9998	0,0005
65	0,0365	46,0861	0,96196	0,9999	0,0002
70	0,0349	53,3952	0,97218	0,9989	0,0010
75	0,0340	45,4132	0,96450	0,9999	0,0001
80	0,0327	49,5185	0,96854	0,9989	0,0009

Peleg						
Temperatura (°C)	k_1	n_1	k_2	n_2	R^2_{adj}	RMSE
20	0,4190	6,0511	0,1278	0,4205	0,9989	0,0023
30	0,3491	5,1683	0,1082	0,3398	0,9989	0,0019
40	0,0994	0,3759	0,3396	5,2030	0,9991	0,0015
50	0,2821	4,9145	0,0840	0,3599	0,9993	0,0010
55	0,2410	4,3305	0,0749	0,3254	0,9993	0,0009
65	0,0728	0,3398	0,2311	4,4810	0,9995	0,0007
70	0,0771	0,3732	0,3042	5,6677	0,9988	0,0010
75	0,0682	0,3430	0,2178	4,5169	0,9997	0,0005
80	0,2147	4,5018	0,0652	0,3319	0,9986	0,0010

Halsey				
Temperatura (°C)	h_1	h_2	R^2_{adj}	RMSE
20	44,6828	1,52542	0,99939	0,0020
30	51,8888	1,55954	0,99831	0,0026
40	48,2298	1,45846	0,99828	0,0023
50	59,6340	1,46398	0,99800	0,0020
55	65,7929	1,47668	0,99817	0,0017
65	72,7467	1,48270	0,99812	0,0015
70	74,9732	1,48107	0,99569	0,0022
75	80,8784	1,48280	0,99798	0,0014
80	85,6269	1,48853	0,99645	0,0018

Henderson				
Temperatura (°C)	H_1	H_2	R^2_{adj}	RMSE
20	10,4505	1,26552	0,94852	0,0181
30	16,5886	1,46363	0,94377	0,0151
40	18,1248	1,43349	0,95027	0,0124
50	27,3243	1,5210	0,95107	0,0098
55	33,2394	1,57081	0,95213	0,0088
65	43,7914	1,64054	0,95284	0,0077
70	49,7869	1,67393	0,9463	0,0078
75	57,3988	1,69533	0,95298	0,0068
80	66,7030	1,73184	0,94912	0,0067

Oswin				
Temperatura (°C)	M	N	R^2_{adj}	RMSE
20	0,11155	0,50489	0,98642	0,0093
30	0,10751	0,46955	0,98023	0,0089
40	0,09667	0,49094	0,98138	0,0076
50	0,08437	0,47628	0,98038	0,0062
55	0,08058	0,46666	0,98044	0,0056
65	0,07594	0,45553	0,98022	0,0050
70	0,07411	0,45115	0,97526	0,0053
75	0,07053	0,44765	0,97973	0,0045
80	0,06847	0,44187	0,97656	0,0045

Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

De acordo com Telis et. al. (2007), o modelo de GAB é considerado o mais versátil disponível na literatura para isotermas de sorção. Além disso, os mesmos autores concluíram que o modelo de GAB representa adequadamente as isotermas de sorção de produtos amiláceos, como amido de batata e trigo, e materiais lignocelulósicos, como a pele de caqui.

Os parâmetros de GAB (C , k e X_m) mostram similaridade com os reportados para o yacon desidratado, polpa seca de manga e até mesmo compostos de bagaço de mandioca. O teor de umidade da monocamada (X_m) assume o papel da primeira camada de água que cobre a superfície do sorvente.

Acima deste valor de umidade, há as multicamadas de água, representando menos interação com a matriz de alimentos do que a umidade da monocamada. Além disso, X_m parecia apresentar dependência da temperatura, onde valores menores foram encontrados quando a temperatura aumenta. Isto poderia ser atribuído a uma redução nos locais de sorção ativos devido mudanças nos aspectos físicos e químicos.

Especialmente no caso do fenômeno de adsorção, Van den Berg propôs que os poucos locais disponíveis para sorção tinham uma maior energia de ligação em comparação com as isotérmicas de dessorção. Conforme se sabe o bagaço de mandioca é muito rico em amido, a diminuição da umidade da monocamada está relacionada ao grau de ligação de hidrogênio, quando a temperatura aumenta, reduzindo a disponibilidade de locais ativos para ligação de água.

5.3 Propriedades Termodinâmicas

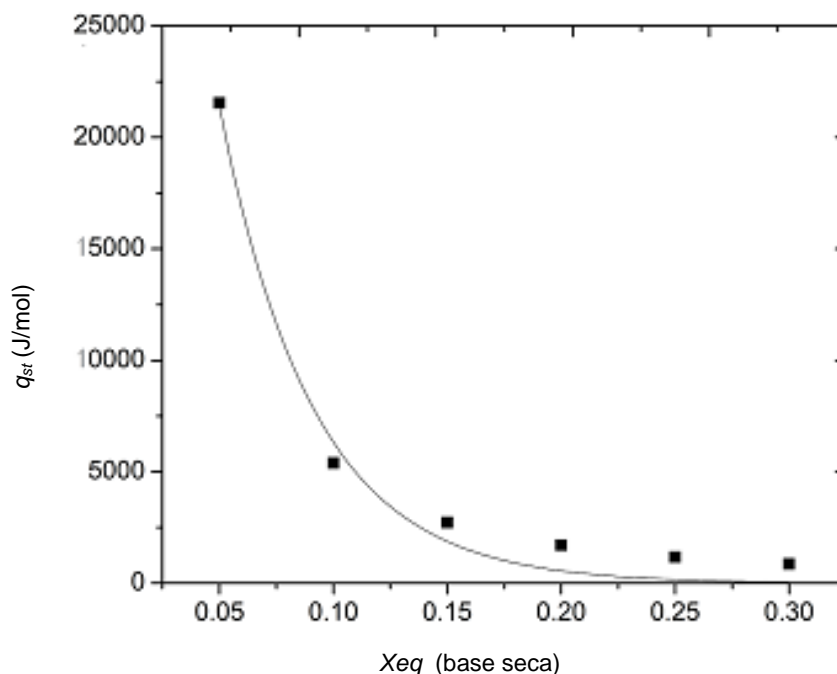
As atividades de água foram determinadas para o teor de umidade de equilíbrio fixo por equações de GAB em diferentes temperaturas. Ele permitiu calcular o calor líquido isostérico (q_{st}) pela Equação 46:

$$\left. \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} \right|_{X_{eq}} = -\frac{Q_{st} - \lambda}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (46)$$

que foram plotados contra o teor de umidade de equilíbrio e ajustados à Equação 47 (Figura 16):

$$q_{st} = C_r \exp(-B_r X_{eq}) \quad (47)$$

Figura 16 – Calor líquido isostérico de adsorção para FBM em função da umidade de equilíbrio



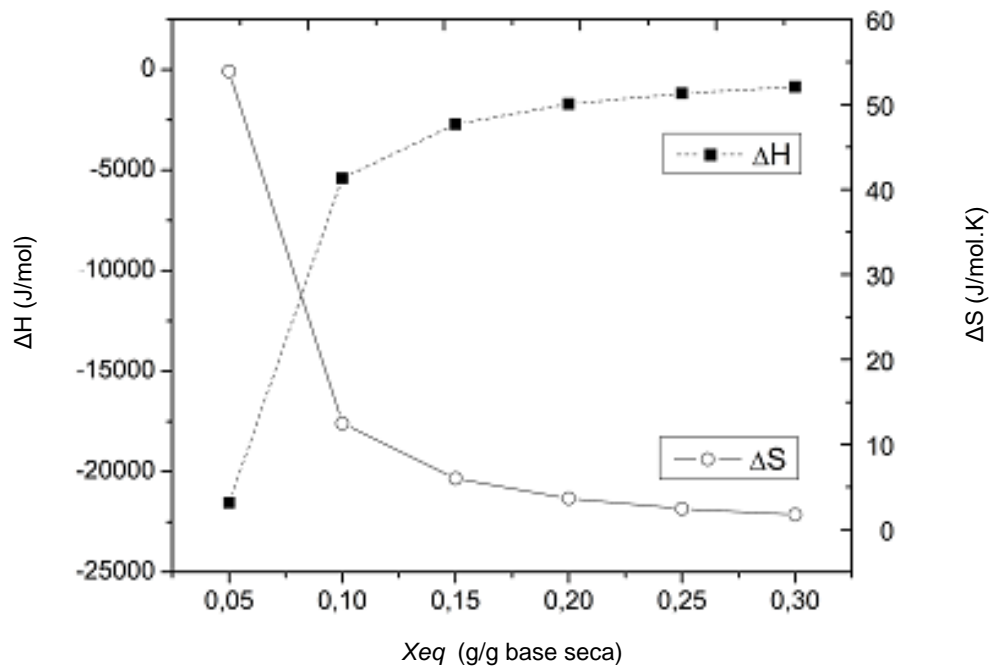
Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

A equação de Riedel poderia expressar valores q_{st} em função do teor de umidade com mais de 98,2% de precisão, com $Cr = 72264,02$ J / mol e $Br = 24,35$. Os valores mais altos são encontrados no teor de umidade mais baixo, quando a água está fortemente ligada à estrutura do material, tal como fibras de celulose e grânulos de amido. A mesma rápida diminuição do calor isostérico é observada quando o conteúdo de umidade começa a ceder. Também foi observado para diferentes produtos, com grande conteúdo de açúcar e amido.

O comportamento de adsorção de água pode ser avaliado de acordo com a entalpia e entropia diferencial. Como esperado, a alteração na entalpia é representada por valores negativos variando de - 21,55 a - 0,85 J / mol, enquanto a entropia apresentou valores positivos variando de 53,88 a 1,74 J / mol.K.

Ambos, em módulo, tendem a valores mais baixos à medida que o teor de umidade aumenta (Figura 17) e seguem a mesma tendência que o amido hidrolisado e a pele e a polpa de caqui.

Figura 17 - Alterações na entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS) como uma função do conteúdo de umidade de equilíbrio

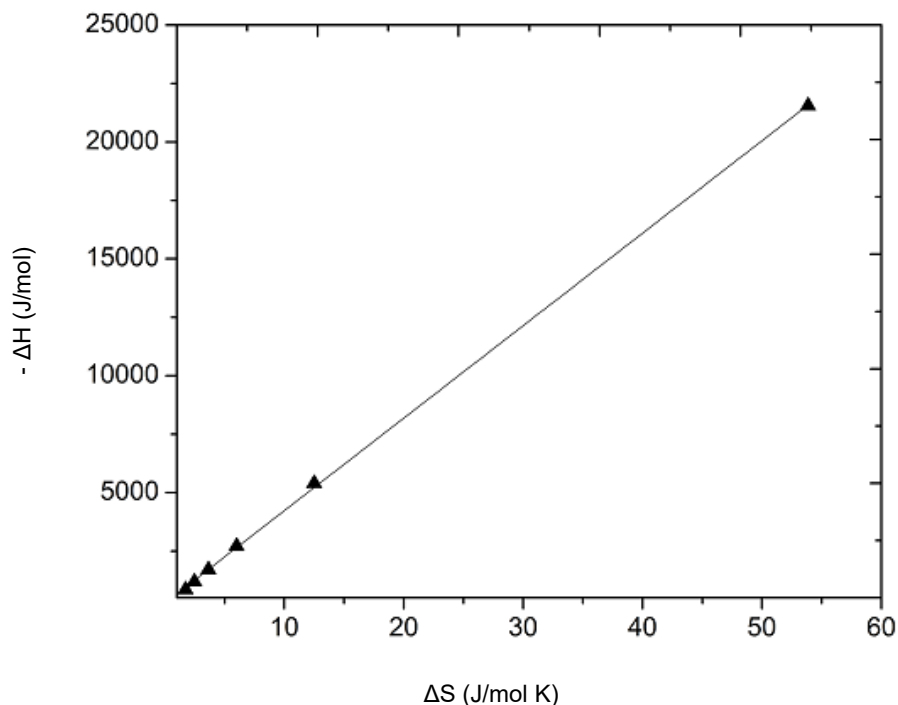


Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

A entalpia, assim como o calor isostérico de sorção, ilustra a energia necessária para fazer um trabalho útil. A um teor de umidade mais elevado, é necessária menos energia para remover a mesma quantidade de água em amostras mais secas, devido aos poucos locais de ligação disponíveis para promover a sorção. Por outro lado, a entropia representa trabalho perdido ou energia não disponível para executar um determinado processo. As amostras com baixo teor de umidade apresentam valores mais altos de entropia, indicando que é necessário mais energia (ou valores de entalpia) para remover as moléculas de água nessas condições.

Sabe-se que um requisito para confirmar a teoria da compensação entalpia-entropia é a necessidade de correlacionar entalpia e entropia por uma tendência linear. A tendência linear na Figura 18 (com $R_{adj} > 0,999$) significa que a mudança na entalpia é acompanhada por mudanças tanto na entropia como na energia livre de Gibbs.

Figura 18 – Regressão linear de entalpia diferencial em relação aos valores de entropia diferenciais



Fonte: PRÓPRIO AUTOR (2015).

Pela mesma figura, a temperatura a que todas as reações em série ocorrem na mesma taxa (T_B), foi determinada como $395,62 \pm 6,64$ K. Os valores mais elevados de T_B (acima de 300 K) foram observados em produtos com alto teor de açúcar ou amido, como batata, ameixa e damasco. Se esta temperatura é diferente da temperatura harmônica (T_{hm}), o padrão de comparação linear é confirmado. Aplicando a Equação 48:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T)} \quad (52)$$

T_{hm} resulta num valor de 325,84 K, que é significativamente menor do que a temperatura isocinética (T_B) com 95% de confiança.

De acordo com Leffler, o processo de adsorção de água pode ser controlado pela entalpia desde $T_B > T_{hm}$, enquanto a situação oposta representaria um processo controlado por entropia.

6 CONCLUSÃO

Foram determinadas as isotermas de adsorção para o farelo de bagaço de mandioca em função da atividade de água e da temperatura, através do método gravimétrico estático, onde os resultados experimentais mostraram dados interessantes para a indústria de alimentos, tanto para a área de secagem quanto para a de armazenamento. A absorção de água de bagaço de mandioca foi estudada entre as temperaturas de 20 e 80 °C, e as isotermas de adsorção foram bem ajustadas ao modelo de GAB com grande precisão. Nos dados experimentais das isotermas observou-se isotermas do tipo II, que são características de materiais com água pouco ligada ao produto e geralmente presente em pequenos capilares. As isotermas apresentaram ainda valores crescentes do conteúdo de umidade de equilíbrio quando a umidade relativa aumentou e a temperatura diminuiu. As propriedades termodinâmicas foram determinadas em função da umidade de equilíbrio, em um intervalo de X_{eq} de 0,05 a 0,30, os valores de entalpia e entropia variaram de - 21,55 a -0,85 kJ / mol e de 53,88 para 1,74 J / mol K, respectivamente. A relação linear entre eles mostrou que uma menor energia é necessária para remover certa quantidade de água, o que está associado à diminuição do número de sítios disponíveis para sorção seguido de uma redução das interações entre a matriz do bagaço de mandioca e as moléculas de água das multicamadas. Esse fenômeno torna o processo de remoção de água “mais espontâneo” quando o bagaço de mandioca apresenta maiores teores de umidade. Encontrou-se um valor maior para a temperatura isocinética ($395,62 \pm 6,64K$) do que para a temperatura harmônica ($325,84K$), confirmando a consideração do processo impulsionado pela entalpia para a adsorção de água do bagaço de mandioca.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, H. et. al. Bioslurry as a Fuel. 3. **Fuel and Rheological Properties of Bioslurry Prepared from the Bio-oil and Biochar of Mallee Biomass Fast Pyrolysis**. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 5669-5676, 2010.

ABICAB. **Cultivo de Amendoim**. São Paulo, 2012. Disponível em: <<<http://www.abicab.org.br/amendoim/cultivo-de-amendoim/>>>. Acesso em: 05 mai. 2014.

ACKER, L. Water activity and enzyme activity. **Food Technology**, Chicago, v. 23, p. 27-40, 1969.

ADEL, A. M. et. al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4446-4455, 2010.

AFONSO J., P. C.; CORREA, P. C. **Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.3, p.349-353, 1999.

AIMIN, T. et. al. **Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, n. 6, p. 467-472, 2005.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Trans IChemE**, Porto, v. 80, p. 118-128, 2002.

ALINCE, B.; ROBERTSON, A. A. **Aggregation of microcrystalline cellulose with polyethylenimine**. *Colloid and Polymer Science*, v. 252, n. 11, p. 920-927, 1974.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. London: Chapman & Hall, 1997.

ALVIRA, P. et. al. **Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review**. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.

AOAC. **Official methods of analysis International**. 16. Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists International, 1997.

ARAKI, J.; KUGA, S. **Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals**. *Langmuir*, v. 17, n. 15, p. 4493-4496, 2001.

ARANTES, V.; SADDLER, J. **Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates**. *Biotechnology for Biofuels*, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2011.

ARCHER, D. G. **Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire (α -Al₂O₃), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 22, n. 6, p. 1441-1453, 1993.

ASSIS, M. M. M. et. al. **Influence of temperature and concentration on thermophysical properties of yellow mombin (*Spondias mombin*, L.).** European Food Research and Technology, v. 223, n. 5, p. 585-593, 2006.

ASTM-E1269. **Standart test method for determining specific heat capacity by differentail scanning calorimetry.** West Conshohocken: ASTM Internacional, 2005.

ASTM. **Annual Book of ASTM Standards.** Philadelphia: American Society for Testing and Materials 1989.

ATCHLEY, A. A.; CRUM, L. A. **Acoustic cavitation and bubble dynamics.** New York: 1985.

AVANCINI, S.R.P. **Caracterização físico-química, microbiológica e toxicológica das águas de fermentação do amido de mandioca na produção do polvilho azedo.** Tese de Doutorado em Ciência dos Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.

BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europea* L.). **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Herès, v. 28, p. 162-176, 2008.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, J. A.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: fundamentals and applications.** Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. -438 p.

BARNES, H.; HUTTON, J.; WALTERS, K. **An introduction to rheology.** Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1989.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, Singapore, v. 24, p. 917-930, 2006.

BECKER, H. A.; SALLANS, H. R. A study of the desorption isotherms of wheat at 25 °C and 50 °C. **Cereal Chemistry**, London, v. 33, p. 79-91, 1956.

BEKE, B. **Principles of Comminution.** Budapeste: Publishing House of the Hungarian Academy of Science, 1964.

BELL, L. N. **Kinetics of non-enzymatic browning in amorphous solid systems: distinguishing the effects of water activity and the glass transition.** Food Research International, Campinas, v. 28, p. 591-597, 1995.

BENAZZI, T. et al. **Pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical carbon dioxide combined with ultrasound to improve the enzymatic hydrolysis.** *Enzyme and Microbial Technology*, v. 52, n. 4–5, p. 247-250, 2013.

BENEDITO, J. et al. **Application of low intensity ultrasonics to cheese manufacturing processes.** *Ultrasonics*, v. 40, n. 1–8, p. 19-23, 2002.

BENEDITO, J. et al. **Composition assessment of raw meat mixtures using ultrasonics.** *Meat Science*, v. 57, n. 4, p. 365-370, 2001.

BENEDITO, J. et al. **Ultrasonic Assessment of Oil Quality during Frying.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 16, p. 4531-4536, 2002.

BENEDICT, W. S.; GAILAR, N.; PLYLER, E. K. **Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor.** *Journal of Chemical Physics*, New York, v. 2, p. 1139-1165, 1956.

BERLAN, J.; MASON, T. J. **Dosimetry for power ultrasound and sonochemistry.** In: **MASON, T. J. (Ed.).** *Advances in Sonochemistry*. Londres: JAI Press Inc, v.4, p.1-73, 1996.

BERMÚDEZ-AGUIRRE, D.; MOBBS, T.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. **Ultrasound Applications in Food Processing.** In: FENG, H.; BARBOSA-CANOVAS, G., et al (Ed.). **Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing:** Springer New York, cap. 3, p.65-105. (Food Engineering Series). 2011.

BEUCHAT, L. R. **Influence of water activity on growth, metabolic activities and survival of yeast's and molds.** *Journal of Food Protection*, Des Moines, v. 46, p. 135-141, 1983.

BHATTACHARYA, S. **Yield Stress and Time-dependent Rheological Properties of Mango Pulp.** *Journal of Food Science*, v. 64, n. 6, p. 1029-1033, 1999.

BINOD, P. et al. **Short duration microwave assisted pretreatment enhances the enzymatic saccharification and fermentable sugar yield from sugarcane bagasse.** *Renewable Energy*, v. 37, n. 1, p. 109-116, 2012.

BOBICKI, E. R.; LIU, Q.; XU, Z. **Effect of microwave pre-treatment on ultramafic nickel ore slurry rheology.** *Minerals Engineering*, v. 61, n. 0, p. 97-104, 2014.

BOISTIER-MARQUIS, E.; LAGSIR-OULAHAL, N.; CALLARD, M. **Applications des ultrasons de puissance en industries alimentaires.** *Industries alimentaires et agricoles*, v. 116, n. 3, p. 23-31, 1999.

BONE, D. **Water activity in intermediate moisture foods.** *Food Technology*, Chicago, v. 27, p. 71, 1973.

BONINI, C. et al. **Polyurethanes and polyesters from lignin.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, n. 3, p. 1451-1456, 2005.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. **International Journal of Food Science & Technology**, Christchurch, v. 13, p. 319327, 1978.

BORISOV, Y. Y.; GYNKINA, N. **Acoustic drying**. New York: Plenum Press, 1973.

BOURNE, M. C. **Effects of water activity on textural properties of food**. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. eds. Water activity: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, Inc, 1987. 75-99 p.

BRADLEY, R. S. Polymer adsorbed films. Part I. The adsorption of the argon on salt crystals at low temperatures and the determination of surface fields. **Journal of the Chemistry Society**, London, p. 1467-1474, 1936.

BRENNAN, J. G. **Evaporation and Dehydration**. In: BRENNAN, J. G. ed. **Food processing handbook**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. 71-124 p.

BROCKWAY, B. Applications to confectionary products. In: HARDMAN, T. M. ed. **Water and food quality**. London: Elsevier, 1989. 370 p.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TROLLER, E. On the theory of van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Utah, v. 62, p. 17231732, 1940.

CAMARA, V. C.; LAUX, D. **Moisture content in honey determination with a shear ultrasonic reflectometer**. Journal of Food Engineering, v. 96, n. 1, p. 93-96, 2010.

CANO-HIGUITA, D. M.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; TELIS-ROMERO, J.; VÁQUIRO, H. A.; TELIS, V. R. N. Influence of alternative drying aids on water sorption isotherms of spray dried mango mix powders: a thermodynamic approach. **Food and Bioproducts Processing**, v. 93, p. 19-28, 2015.

CÁRCEL, J. A. et. al. **Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution**. Journal of Food Engineering, v. 78, n. 2, p. 472-479, 2007.

CÁRCEL, J. A. C. **Influencia de los ultrasonidos de potencia en procesos de transferencia de materia**. 318 (PhD). Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2003.

CARLIN, B. **Ultrasonica**. Bilbao: Urmo, 1972.

CASTELL-PALOU, A. et. al. **Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying**. Drying Technology, v. 30, n. 11-12, p. 1247-1255, 2012.

CASTRO, A. M.; PEREIRA-JR, N. **Production, properties and application of cellulases in the hydrolysis of agroindustrial residues**. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CEREDA, M. P.; BERTOLLINI, A. C.; SILVA, A. P.; OLIVEIRA, M. A.; EVANGELISTA, R. M. Películas de Almidón para la preservación de frutas. In: **Anais do Congresso de Polímeros Biodegradáveis. Avances y perspectivas**, 1995, Buenos Aires, 1995.

CHANDRAPALA, J. et. al. Ultrasonics in food processing – Food quality assurance and food safety. **Trends in Food Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 88-98, 2012.

CHANG, C.; POWELL, R. L. Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. **Journal of Rheology** (1978-present), v. 38, n. 1, p. 85-98, 1994.

CHEN, C. S. Equilibrium moisture curves for biological materials. **Transactions of the ASAE**, New York, v. 15, p. 150-155, 1971.

CHEN, C. S. Predicting water activity in solutions of mixed solvents. **Journal of Food Science**, Malden, v. 55, p. 494-497, 1990.

CHEN, L. et. al. Rheological behavior and wall slip of concentrated coal water slurry in pipe flows. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 7, p. 1241-1248, 2009.

CHO, B. K.; IRUDAYARAJ, J. M. K. A Noncontact Ultrasound Approach for Mechanical Property Determination of Cheeses. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 7, p. 2243-2247, 2003.

CHRISTIAN, J. H. B. The sodium and potassium content of nonhalophilic bacteria in relation to salt tolerance. **Journal of General Microbiology**, London, v. 43, p. 354-355, 1961.

CHUNG, D. S.; PFOST, H. B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II. Development of the general isotherm equation. **Transactions of the ASAE**, New York, v. 10, p. 556-557, 1967.

CHUY, L. E.; LABUZA, T. P. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. **Journal of Food Science**, Malden, v. 59, p. 43-46, 1994.

COLLAZO, J. et. al. Determination of the specific heat of biomass materials and the combustion energy of coke by DSC analysis. **Energy**, v. 45, p. 746-752, 2012.

CONTAMINE, R. F. et. al. Power measurement in sonochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 1, p. S43-S47, 1995.

COULSON, C. A. **Valence**. 1 ed. Oxford: Oxford University Press, 1952. 1-125 p.

COULTATE, T. P. Food - the chemistry of its components. In: RSC ed. **Series of the Royal Society of Chemistry Paperbacks**. 3 ed. London: Royal Society of Chemistry, 1996. 321-339 p.

COUPLAND, J. N. Low intensity ultrasound. **Food Research International**, v. 37, n. 6, p. 537-543, 2004.

DE PAOLI, M.-A.; FURLAN, L. T. Sugar cane bagasse-lignin as photo-stabilizer for butadiene rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, n. 4, p. 327-337, 1985.

DUBOIS, M. et. al. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DUMITRIU, S., Ed. **Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility**. New York: Marcel Dekker, p.1204, 2 ed. 2005.

DUSHCHENKO, V. P.; PANCHENKO, M. S.; D'YACHENKO, S. F. Sorption of water vapor by capillary porous substances in relation to temperature. **Journal Engineering Physics**, Moscow, v. 16, p. 67-71, 1969.

EISENBERG, D.; KAUZMANN, W. **The structure and properties of water**. 1 ed. Oxford: Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, 1969. 1-296 p.

ELANTHIKKAL, S. et. al. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 852-859, 2010.

ELVIRA, L. et. al. Eight-channel ultrasonic device for non-invasive quality evaluation in packed milk. **Ultrasonics**, v. 45, n. 1-4, p. 92-99, 2006.

ERIKSSON, T.; BÖRJESSON, J.; TJERNELD, F. Mechanism of surfactant effect in enzymatic hydrolysis of lignocellulose. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, n. 3, p. 353-364, 2002.

FANG, Z. et. al. Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrotalcite nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8017-8021, 2011.

FARRIS, R. J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. **Transactions of The Society of Rheology** (1957-1977), v. 12, n. 2, p. 281-301, 1968.

FELIPE, F.I.; ALVES, L.R.A. Amido de mandioca movimentou R\$ 573,3 milhões em 2004. **Revista da ABAM**, ANO II - Nº9 - Janeiro - Março/2005 Available from: <http://www.abam.com.br/revista/revista9/amidomovimentou.php>. Access on 04 Aug. 2009.

FERREIRA, M. F. P.; Pena, R. S. Estudo da secagem da casca do maracujá amarelo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.12, p.15-28, 2010.

FERRO-FONTÁN, C.; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Water activity in multicomponent nonelectrolyte solutions. **Journal of Food Technology**. London, v. 18, p. 553-559, 1981.

FILSON, P. B.; DAWSON-ANDOH, B. E. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2259-2264, 2009.

FLAUZINO, R. D. et. al. Flow properties and tube friction factor of milk cream: influence of temperature and fat content. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. 5, p. 820-836, 2009.

FREITAS, A. C.; OLIVEIRA, F.; NETO, P. O. **Hidrólise do farelo de mandioca por tratamento ácido termopressurizado**. Disponível em: <http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_33419342861.pdf>. Acesso em: mai. 2011.

GAL, S. The need for, and practical applications of sorption data. In: JOWITT, R. ed. **Physical properties of foods**. New York: Applied Science, 1983. 13-25 p.

GAL, S. Techniques for obtain completes sorption isotherms, water activity: Influences on Food Quality. In: ROCKLAND, L. B.; ESTEWART, G. F. eds. **Water activity: influences on food quality**. 1 ed. New York: Academic Press, 1981. 60-68 p.

GALLEGO-JUÁREZ, J. A. **Some applications of air-borne power ultrasound to food processing**. Ultrasound in Food Processing. POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. Londres: Chapman & Hall: 127-143 p. 1999.

GAN, T. H.; PALLAV, P.; HUTCHINS, D. A. Non-contact ultrasonic quality measurements of food products. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 2, p. 239-247, 2006.

GAO, M. et. al. Effect of SC-CO₂ pretreatment in increasing rice straw biomass conversion. **Biosystems Engineering**, v. 106, n. 4, p. 470-475, 2010.

GARCÍA, C. F.; MOYANO, P. C.; PEDRESCHI, F. Enthalpy-Entropy Compensation for Water Loss of Vegetable Tissues during Air Drying. **Drying Technology**, v. 26, n. 12, p. 1563-1569, 2008.

GASPAR, Y. et. al. **The complex structures of arabinogalactan-proteins and the journey towards understanding function**. In: CARPITA, N. C.; CAMPBELL, M., et al (Ed.). **Plant Cell Walls**: Springer Netherlands, cap. 10, p.161-176, 2001.

GÍRIO, F. M. et. al. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775-4800, 2010.

GLASSTONE, S.; LEWIS, D. **Elements of physical chemistry**. New York: Van Nostrand Co., Inc, 1960. 251-253 p.

GODOY, O. P. et. al. **Tecnologia da produção. Amendoim: produção, pré-processamento e transformação agroindustrial**. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia 1982.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research Natural Standard Physical Chemical**, London, v. 81A, p. 89-96, 1977.

GUILBERT, S.; MORIN, P. Définition et mesure de l'activité de l'eau: revue des méthodes pratiques et critiques théoriques. **LWT - Food Science and Technology**, Zürich, v. 19, p. 395-400, 1986.

GUOLA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 85, p. 73-83, 2008.

HAGHIGHI MOOD, S. et. al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 0, p. 77-93, 2013.

HARRIS, C. C. The application of size distribution equations to multi-event comminution processes. **Trans. Soc. Pet. Eng**, v. 241, p. 343-358, 1968.

HAYASHI, J. I. et. al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, n. 13, p. 1873-1878, 2000.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Parameter studies on the rheology of limestone slurries. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 2, p. 63-77, 2006.

HEISS, R. **Halbarkeit und sorptionsverhalten wasserarmer lebensmittel**. Berlin: SpringerVerlag, 1968.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, Pavia, v. 27, p. 29-33, 1952.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 100, p. 10-18, 2009.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, Part C, v. 71, n. 3, p. 139-179, 1993.

HON, D.N.S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. Nova York: New York M. Dekker, 1996. 370p.

HOSSEINI, S. A.; SHAH, N. Enzymatic hydrolysis of cellulose part II: Population balance modelling of hydrolysis by exoglucanase and universal kinetic model. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3830-3840, 2011a.

HOSSEINI, S. A.; SHAH, N. Modelling enzymatic hydrolysis of cellulose part I: Population balance modelling of hydrolysis by endoglucanase. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3841-3848, 2011b.

IBGE. **Indicadores IBGE - Estatística da Produção Agrícola** Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão: 79 p. 2014.

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

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

JOHNSTON, M.; LIN, R. FDA views on the importance of water activity in good manufacturing practice. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. eds. **Water activity: theory and applications to food**. New York: Marcel Dekker Inc, 1987.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L.; VOS, G. **Physical properties methods of foods**. 2 ed. London: Applied Science Publishers, 1987. 564 p.

KAREL, M. Physico-chemical modifications of the state of water in foods: A speculative survey. In: DUCKWORTH, R. B. ed. **Water Relations of Foods**. 1 ed. London: Academic Press, 1975. 638-640 p.

KIM, S.; DALE, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, n. 4, p. 361-375, 2004.

KIMURA, T. et. al. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. S157-S161, 1996.

KOČIŠ, Š.; FIGURA, Z. Ultrasonic measurements and technologies. **ISBN 8088683092**. Londres: Chapman & Hall, 1996.

KRAUSE, D. et. al. Ultrasonic characterization of aqueous solutions with varying sugar and ethanol content using multivariate regression methods. **Journal of Chemometrics**, v. 25, n. 4, p. 216-223, 2011.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Von't Hoff and

Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, Evanston, v. 80, p. 2335-2341, 1976.

KUTTRUFF, H. **Ultrasonics Fundamentals and Applications**. London: Elsevier Science Publishers Limited, 1991.

LABUZA, T. P. Oxidative changes in foods at low and intermediate moisture levels. In: DUCKWORTH, R. B. ed. **Water relations of foods**. New York: Academic Press, 1975. 455-474 p.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in food. **Food Technology**, Chicago, v. 22, p. 263-272, 1968.

LABUZA, T. P. The properties of water in relationship to water binding in foods: a review. **Journal of Food Processing and Preservation**, Ashton, v. 1, p. 167-190, 1977.

LABUZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 385-389, 1985.

LEE, Y. Y.; IYER, P.; TORGET, R. W. **Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass**. In: TSAO, G. T.; BRAINARD, A. P., *et al* (Ed.). Recent Progress in Bioconversion of Lignocellulosics: Springer Berlin Heidelberg, v.65, cap. 5, p.93-115. (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology), 1999.

LEIGHTON, T. G. **The principles of cavitation**. In: POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. (Ed.). **Ultrasound in Food Processing**. Londres: Chapman & Hall, p.151-182, 1999.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P.; Roau, X. **Aproveitamento de resíduo da produção de etanol a partir de farelo de mandioca, como fonte de fibras dietéticas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.19, p.241-245, 1999.

LERICI, C. R.; PIVA, M.; DALLA-ROSA, M. **Water activity and freezing point depression of aqueous solutions and liquid foods**. Journal of Food Science, Malden, v. 48, p. 1667- 1669, 1983.

LIANG, H. **Modelling of ultrasound assisted and osmotically induced diffusion in plant tissue**. 1993. (PhD). Purdue University, Lafayette, IN LIAO, H. *et al*. **Immobilized cellulase by polyvinyl alcohol/Fe₂O₃ magnetic nanoparticle to degrade microcrystalline cellulose**. Carbohydrate Polymers, v. 82, n. 3, p. 600-604, 2010.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 74. Boca Raton: CRC, 1993.

LIN, D.-Q.; ZHONG, L.-N.; YAO, S.-J. Zeta potential as a diagnostic tool to evaluate the biomass electrostatic adhesion during ion-exchange expanded bed application. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, n. 1, p. 185-191, 2006.

LIN, H.-W. et. al. The rheological behaviors of screen-printing pastes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1–3, p. 284-291, 2008.

LOPES-FILHO, J. F.; ROMANELLI, P. F.; BARBOSA, S. H. R.; GABAS, A. L.; TELISROMERO, J. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*). **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 52, p. 201-206, 2002.

LUZ, G. R.; SOUSA, L. H. C. D.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. **Estudo das Isotermas de Equilíbrio do Farelo de Soja**. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, v.26, n.2, p. 408-413, 2006.

MA, H. et. al. **Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment**. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1279-1284, 2009.

MAGERRAMOV, M. A. et. al. **Effect of temperature, concentration, and pressure on the viscosity of pomegranate and pear juice concentrates**. *Journal of Food Engineering*, v. 80, n. 2, p. 476-489, 2007.

MARCON, M. J. A; AVANCINI, S. R. P; AMANTE, E. R. **Propriedades Químicas e Tecnológicas do Amido de Mandioca e do Polvilho Azedo**. Florianópolis: Ed. UFSC, 2007.

MARGULIS, M. A.; MAXIMENKO, N. A. **The influence of ultrasound on oscillating reactions. Appendix: Measurement of ultrasound absorbed power (Calorimetric method)**. In: MASON, T. J. (Ed.). *Advances in Sonochemistry*. Londres: JAI Press Inc, v.2, 1991. p.253-291.

MARTINAZZO, A. P.; CORREA, P. C.; MELO, E. C.; BARBOSA, F. F. **Difusividade efetiva em folhas de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf submetidas à secagem com diferentes comprimentos de corte e temperaturas do ar**. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.9, p.68-72, 2007a.

MARTINAZZO, A. P.; CORREA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. **Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.11, p.301-306, 2007b.

MASON, T. J. **Power ultrasound in food processing. The way forward**. In: POVEY, M. J. W. e MASON, T. J. (Ed.). *Ultrasound in Food Processing*. Londres: Chapman & Hall, 1999. p.105-126.

MASON, T. J.; CORDEMANS, E. D. **Ultrasonic intensification of chemical processing and related operations: A review**. *Chemical Engineering Research & Design*, v. 74, n. A5, p. 511-516, 1996.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry**. ISBN 3527302050. Weinheim: Wiley-vch, 2002.

MASUKO, T. et. al. **Carbohydrate analysis by a phenol–sulfuric acid method in microplate format**. Analytical Biochemistry, v. 339, n. 1, p. 69-72, 2005.

MCCLEMENTS, D. J.; GUNASEKARAN, S. **Ultrasonic characterization of foods and drinks: Principles, methods, and applications**. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 37, n. 1, p. 1-46, 1997.

MCMILLAN, J. D. **Pretreatment of lignocellulosic biomass**. In: HIMMEL, M. E.; BAKER, J. O., et. al (Ed.). **Enzymatic conversion of biomass for fuels production**. Washington, D. C.: American Chemical Society, p.292-324, 1994.

MENEGHETTI, C. D. C.; DOMINGUES, J. L. **Características nutricionais e uso de subprodutos da agroindústria na alimentação de bovinos**. Revista Eletrônica Nutritime, v.5, p.512-536, 2008.

MEWIS, J.; MACOSCO, C. W. **Suspension rheology**. In: MACOSCO, C. W. (Ed.). **Rheology: principles, measurements and applications**. New York: VCH Publishers, p.425–474, 1993.

MILES, C. A.; SHORE, D.; LANGLEY, K. R. **Attenuation of ultrasound in milks and creams**. Ultrasonics, v. 28, n. 6, p. 394-400, 1990.

MILLER, G. L. **Use of DNS reagent for the measurement of reducing sugar**. Analytical Chemistry, v. 31, n. 1, p. 426-428, 1959.

MOERS, E. M.; VIEIRA, A. C.; FERNANDES, D. M.; SOUZA, S. N. M. e BARICCATTI. **Caracterização da biomassa residual proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia**. Congresso Latino Americano de Suinocultura e Sustentabilidade Ambiental. Foz do Iguaçu, 2011.

MOHOLKAR, V. S.; SABLE, S. P.; PANDIT, A. B. **Mapping the cavitation intensity in an ultrasonic bath using the acoustic emission**. AIChE Journal, v. 46, n. 4, p. 684-694, 2000.

MOSIER, N. S. et. al. **Characterization of Dicarboxylic Acids for Cellulose Hydrolysis**. Biotechnology Progress, v. 17, n. 3, p. 474-480, 2001.

MOSIER, N. et. al. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass**. Bioresource Technology, v. 96, p. 673-686, 2005.

MOSIER, N. S.; LADISCH, C. M.; LADISCH, M. R. **Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation**. Biotechnology and Bioengineering, v. 79, n. 6, p. 610-618, 2002.

MULET, A. et. al. **Low intensity ultrasonics in food technology**. Food Science and Technology International, v. 5, n. 4, p. 285-297, 1999.

MULET, A. et. al. **Ultrasonic mass transfer enhancement in food processing.** In: **WELTI-CHANES, J.;VÉLEZ-RUIZ, J., et. al (Ed.). Transport Phenomena in Food Processing.** Boca Raton: CRC Press, p.265-277, 2003.

MURALIDHARA, H. S.; ENSMINGER, D.; PUTNAM, A. **Acoustic dewatering and drying (low and high-frequency) - state-of-the-art review.** *Drying Technology*, v. 3, n. 4, p. 529-566, 1985.

NARAYAN, R. **Polymers from agricultural coproducts.** In: **FISHMAN, M. L.;FRIEDMAN, R. B., et al (Ed.).** Washington, DC: American Chemical Society, p.2-28, 1994.

NATARAJAN, V. P.; SUPPES, G. J. **Rheological studies on a slurry biofuel to aid in evaluating its suitability as a fuel.** *Fuel*, v. 76, n. 14–15, p. 1527-1535, 1997.

NGUYEN, T.-C. et. al. **In situ rheometry of concentrated cellulose fibre suspensions and relationships with enzymatic hydrolysis.** *Bioresource Technology*, v. 133, n. 0, p. 563-572, 2013.

NOUBER, E. E. Evaluation of critical parameters for developing moisture sorption isotherms of cereal grains. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. eds. **Water activity: influences on food quality.** New York: Academic Press, 1981. 199-222 p.

OBAMA, P. et. al. **Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: Effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion.** *Bioresource Technology*, v. 112, n. 0, p. 156-163, 2012.

OGATA, K. **Engenharia de controle moderno.** 4.ed. São Paulo: Prentice Hall, 2003.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III. The isotherm. **Journal of the Society of Chemical Industry**, London, v. 65, p. 419-421, 1946.

PAGANO, A. M.; MASCHERONI, R. H. Sorption isotherms for amaranth grains. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 67, p. 441-450, 2005.

PANDEY, A. **Handbook of plant-based biofuels.** Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. **Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse.** *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 74, p. 81-87, 2000.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. **Obtenção das Isotermas de Sorção e Modelagem Matemática para a Pêra Bartlett (Pyrus sp.) com e sem desidratação osmótica.** *Rev. Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, p. 73-77, 2001.

POVEY, M. J. W. **Ultrasonic techniques for fluids characterization.** San Diego: Academic Press, 1997.

QIU, C. G.; RAO, M. A. **Role of Pulp Content and Particle Size in Yield Stress of Apple Sauce**. *Journal of Food Science*, v. 53, n. 4, p. 1165-1170, 1988.

RAHMAN, M. S. **Handbook of Food Properties**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

RAO, M. A. **Rheological properties of fluid foods**. In: RAO, M. A. e RIZVI, S. S. H. (Ed.). *Engineering Properties of Foods*. New York: Marcel Dekker Inc, p.1-47, 1986.

RASO, J. et. al. **Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 5, n. 4, p. 157-162, 1999.

RECUERO, M. **Ingeniería acústica**. Madrid: Paraninfo, 1995.

RIEDLBERGER, P.; WEUSTER-BOTZ, D. **New miniature stirred-tank bioreactors for parallel study of enzymatic biomass hydrolysis**. *Bioresource Technology*, v. 106, n. 0, p. 138-146, 2012.

RIZVI, S. S. H. *Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration*. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. eds. **Engineering Properties of Foods**. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 1-88 p.

ROCKLAND, L. B.; NISHI, S. K. **Influence of water activity on food product quality and stability**. *Food Technology*, Chicago, v. 34, p. 42-59, 1980.

RUEGG, M. Calculation of the activity of water in sulfuric acid solutions at various temperatures. **LWT - Food Science and Technology**, Zürich, v. 13, p. 22-24, 1980.

SALVIN, H.; SLAWSON, V. Moisture transfer in combination of dehydrated foods. **Food Technology**, Chicago, v. 13, p. 815-818, 1959.

SÁNCHEZ, Ó. J.; CARDONA, C. A. **Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks**. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5270-5295, 2008.

SANTANA, R. D. C.; SATO, A. C. K.; CUNHA, R. L. D. **Emulsions stabilized by heat-treated collagen fibers**. *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 1, p. 73-81, 2012.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. **Ultrasound Assisted Lime Pretreatment of Lignocellulosic Biomass toward Bioethanol Production**. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 6, p. 3777-3784, 2012.

SATO, T. **Rheology of suspensions**. *Journal of coatings technology*, v. 67, p. 69-79, 1995.

SCOTT, J. N.; VANDERKOOI, J. M. **A new hydrogen bond angle/distance potential energy surface of the quantum water dimer**. *Water*, Basel, v. 2, p. 14-28, 2010.

SEGAL, L. et al. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer.** Textile Research Journal, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SEKA, M. A.; VERSTRAETE, W. **Test for assessing shear sensitivity of activated sludge flocs: a feasibility study.** Water Research, v. 37, n. 14, p. 3327-3334, 2003.

SEPEHR, M. et al. **Rheological properties of short fiber model suspensions.** Journal of Rheology (1978-present), v. 48, n. 5, p. 1023-1048, 2004.

SHARMA, S. K. et al. **Effect of composition on the rheological properties of tomato thin pulp.** Food Research International, v. 29, n. 2, p. 175-179, 1996.

SHENG, G. P.; YU, H. Q.; LI, X. Y. **Stability of sludge flocs under shear conditions: Roles of extracellular polymeric substances (EPS).** Biotechnology and Bioengineering, v. 93, n. 6, p. 1095-1102, 2006.

SILVA, G. G. D. et al. **Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw.** Bioresource Technology, v. 103, n. 1, p. 192-200, 2012.

SIRIPATRAWAN, U.; JANTAWAT, P. Determination of moisture sorption isotherms of jasmine rice crackers using BET and GAB models. **Food Science and Technology International**, v. 12, n. 6, p. 459-465, 2006.

SIVAKUMAR, M.; PANDIT, A. B. **Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 8, n. 3, p. 233-240, 2001.

SMITH, S. E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of American Chemical Society**, Chicago, v. 69, p. 646, 1947.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering.** 2. East Lansing: Freeman Press, 1996.

STILLINGER, F. H. **Theory and molecular models for water.** In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. eds. *Advances in Chemical Physics.* London: John Wiley & Sons, Inc, 1975. 1-101 p.

STRUMILLO, C.; JONES, P. L.; ZYLLA, R. Energy aspects in drying. In: MUJUMDAR, A. S. ed. **Handbook of industrial drying.** 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 1-120 p.

SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresource Technology, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal.** 3. Porto Alegre: Artmed, 2006.

TAVARES, D. T. et. al. **Rheological Properties of Frozen Concentrated Orange Juice (FCOJ) as a Function of Concentration and Subzero Temperatures.** International Journal of Food Properties, v. 10, n. 4, p. 829-839, 2007.

TAYLOR, A. A. Determination of moisture equilibria in dehydrated foods. **Food Technology**, Chicago, v. 15, p. 536-540, 1961.

TEIXEIRA, E. M. et. al. **Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers.** Cellulose, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.

TELIS-ROMERO, J. et. al. **Rheological properties and fluid dynamics of coffee extract.** Journal of Food Process Engineering, v. 24, n. 4, p. 217-230, 2007.

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

TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; YAMASHITA, F. **Friction factors and rheological properties of orange juice.** Journal of Food Engineering, v. 40, n. 1, p. 101-106, 1999.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 48, p. 1931, 2001.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of food process engineering.** New York: Van Nostrand Reinhold Pub, 1991. 1-602 p.

TOMA, M. et. al. **A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500 kHz for organic solvents.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 18, n. 1, p. 197-208, 2011.

TONON, R. V.; BARONI, A. F.; BRABET, C.; GIBERT, O.; PALLET, D.; HUBINGER, M. D. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 94, p. 215-221, 2009.

TROLLER, J. A. **Methods to measure water activity.** Journal of Food Protection, Des Moines, v. 46, p. 129-134, 1983.

TROLLER, J. A.; CHRISTIAN, J. H. B. **Enzyme reactions and nonenzymatic browning.** In: TROLLER, J. A.; CHRISTIAN, J. H. B. eds. Water activity and food. New York: Academic Press, 1978a. 48-68 p.

TROLLER, J. A.; CHRISTIAN, J. H. B. **Lipid oxidation, changes in texture, color, and nutritional quality.** In: TROLLER, J. A.; CHRISTIAN, J. H. B. eds. Water activity and food. New York: Academic Press, 1978b. 69-85 p.

VAN DER BERG, C. **Water activity.** In: MACCARTHY, D. ed. Concentration and drying of foods. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 11-36 p.

VAN SOEST, P. J. **Development of a Comprehensive System of Feed Analyses and its Application to Forages.** Journal of Animal Science, v. 26, p. 119-128, 1967.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. **Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents.** Journal of the Association Official of Analytical Chemists, v. 50, p. 50-55, 1967.

VERCET, A. **Inactivación de enzimas termorresistentes y producción de radicales libres por manotermosonicación.** 1998. (PhD). Universidad de Zaragoza, Zaragoza.

VIAMAJALA, S. et. al. **Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations – Effects of saccharification and particle size.** Bioresource Technology, v. 100, n. 2, p. 925-934, 2009.

VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. **Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.28, p.387-394, 2008.

VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H. A.; TELIS-ROMERO, J. **The effect of power-ultrasound on the pretreatment of acidified aqueous solutions of banana flower-stalk: Structural, chemical and statistical analysis.** Industrial Crops and Products, v. 66, n. 0, p. 52-61, 2015.

VOS, P. T.; LABUZA, T. P. **Technique for measurement of water activity in the high aw range.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, Freising, v. 22, p. 326-327, 1974.

WANG, R. et. al. **The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge.** Fuel Processing Technology, v. 104, n. 0, p. 57-66, 2012.

WERLE, L. B. et. al. **Ultrasound-assisted acid hydrolysis of palm leaves (*Roystonea oleracea*) for production of fermentable sugars.** Industrial Crops and Products, v. 45, n. 0, p. 128-132, 2013.

WU, J.; LIN, L.; CHAU, F. **Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells.** Ultrasonics Sonochemistry, v. 8, n. 4, p. 347-352, 2001.

YACHMENEV, V. et. al. **Acceleration of the Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover and Sugar Cane Bagasse Celluloses by Low Intensity Uniform Ultrasound.** Journal of Biobased Materials and Bioenergy, v. 3, n. 1, p. 25-31, 2009.

ZHU, S. et. al. **Pretreatment by microwave/alkali of rice straw and its enzymic hydrolysis.** Process Biochemistry, v. 40, n. 9, p. 3082-3086, 2005.

APÊNDICE

Dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio versus a atividade de água nas temperaturas de estudo em pressão atmosférica específica ($P_{\text{atm}} = 95,47\text{KPa}$).

Temperatura (°C)					
20		30		40	
a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}
0,066	0,044	0,062	0,045	0,058	0,036
0,118	0,052	0,111	0,051	0,105	0,043
0,138	0,055	0,137	0,054	0,136	0,046
0,249	0,068	0,226	0,063	0,206	0,053
0,329	0,077	0,323	0,073	0,318	0,064
0,547	0,113	0,525	0,101	0,506	0,089
0,589	0,122	0,560	0,109	0,535	0,093
0,752	0,187	0,731	0,165	0,712	0,144
0,772	0,200	0,752	0,177	0,734	0,155
0,820	0,243	0,804	0,212	0,790	0,190
0,873	0,306	0,837	0,243	0,806	0,203

Temperatura (°C)					
50		55		65	
a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}
0,054	0,031	0,053	0,030	0,050	0,027
0,100	0,037	0,098	0,035	0,094	0,033
0,135	0,041	0,134	0,039	0,133	0,036
0,189	0,045	0,182	0,043	0,168	0,039
0,314	0,055	0,311	0,051	0,307	0,049
0,488	0,074	0,480	0,070	0,465	0,064
0,512	0,078	0,501	0,073	0,482	0,067
0,694	0,119	0,686	0,112	0,670	0,101
0,718	0,129	0,710	0,121	0,696	0,109
0,777	0,159	0,770	0,148	0,759	0,134
0,777	0,159	0,764	0,143	0,739	0,125

Temperatura (°C)					
70		75		80	
a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}	a_w^a	X_{eq}
0,049	0,026	0,047	0,024	0,046	0,024
0,092	0,032	0,090	0,030	0,088	0,030
0,133	0,035	0,132	0,034	0,132	0,033
0,162	0,038	0,156	0,035	0,151	0,034
0,305	0,048	0,303	0,046	0,301	0,044
0,458	0,062	0,451	0,058	0,445	0,056
0,473	0,064	0,464	0,060	0,456	0,058
0,663	0,096	0,656	0,091	0,649	0,085
0,689	0,102	0,682	0,098	0,676	0,095
0,753	0,131	0,748	0,121	0,742	0,115
0,727	0,118	0,716	0,109	0,705	0,103

^a Dados obtidos a partir de Labuza (1963). a_w - atividade de água; X_{eq} - conteúdo de umidade de equilíbrio.