



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

Silvio José Ferreira de Souza

**Estudo da atividade de água em co-produtos da indústria de sucos:
sementes de maracujá, casca de laranja e cascas de manga**

**São José do Rio Preto
2015**

Silvio José Ferreira de Souza

**Estudo da atividade de água em co-produtos da indústria de sucos:
sementes de maracujá, casca de laranja e cascas de manga**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus São José do Rio Preto.

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

São José do Rio Preto

2015

Souza, Silvio José Ferreira de.

Estudo da atividade de água em co-produtos da indústria de sucos :
sementes de maracujá, casca de laranja e cascas de manga / Silvio José
Ferreira de Souza. -- São José do Rio Preto, 2015

70 f. : il., tabs.

Orientador: Javier Telis Romero

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Suco de frutas - Indústria. 3. Resíduos
industriais - Desidratação. 4. Histerese. 5. Alimentos - Atividade da água.
6. Modelos matemáticos. I. Telis-Romero, Javier. II. Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 663.81

SILVIO JOSÉ FERREIRA DE SOUZA

Estudo da atividade de água em co-produtos da indústria de sucos: sementes de maracujá, casca de laranja e cascas de manga

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Ciência e Tecnologia de Alimentos, junto ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

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

Dra. Doutora Iracema de Oliveira Moraes
Fundação André Tosello - Campinas

Prof. Dr. Afonso Mota Ramos
UFV - Viçosa

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi
UNESP – São José do Rio Preto

São Jose do Rio Preto, Maio de 2015

Dedicatória

Ao Ser Supremo do Universo, por ser a minha força todas às vezes que penso em desistir...

A minha família, pelo exemplo de vida que me deixaram e por tudo que me ensinam

As mulheres de minha vida, Elaine, Amarílidis, Silvia, Debora e Cristina pelo incentivo nesta caminhada.

Agradecimentos

A DEUS, pela família maravilhosa que tenho, e por ter me dado à oportunidade da travessia até aqui.

Ao meu orientador, Dr. Javier Telis Romero pela orientação, incentivo e amizade.

Aos Professores do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos pelos conselhos, incentivos e ensinamentos transmitidos.

Aos Professores Doutores Pedro Fernando Romanelli (in memoria) e José Francisco Lopes Filho, pela amizade, apoio e estímulo, e pelos momentos de descontração e companheirismo.

Ao Dr. Harvey Alexander Villa Vélez por me ajudar em todos os momentos de laboratório e pelas críticas e discussões que foram importantes para conclusão desse trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, pelo apoio, amizade e colaboração neste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esse trabalho se concretizasse.

Enfim, obrigado por estar aqui...

“Eu não sei o que você quer dizer por ‘glória’ ”, disse Alice. Humpty Dumpty, sorriu com desdém. “É claro que não, até que eu lhe diga. Significa: ‘há um belo argumento decisivo para você.’ ”

“Mas ‘glória’ não significa ‘um belo argumento decisivo’ ”, objetou Alice.

“Quando EU uso uma palavra”, disse Humpty Dumpty, num tom de deboche, “ela significa apenas aquilo que eu quero que ela signifique, nem mais, nem menos.”

“A questão é”, disse Alice, “se você pode fazer com que as palavras signifiquem tantas coisas diferentes.”

“A questão é”, disse Humpty Dumpty, “quem é o senhor – isto é tudo.”

(Lewis Carroll)

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 de sucos; como sementes de maracujá, cascas de laranja e de manga, que são estudadas como matéria-prima para aplicações industriais. O conhecimento de tal propriedade é útil para projetar equipamentos ou operações para fins de armazenamento ou processamento. Dentro deste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo a determinação experimental das isotermas de sorção destes resíduos da indústria de sucos. Para isso, o teor de umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção, de sementes de maracujá, casca de laranja e casca de manga, foi determinado utilizando o método gravimétrico estático nas temperaturas de 20 – 70 °C e atividades de água na faixa de 0,056 – 0,873. Todas as curvas de sorção experimentais mostraram uma diminuição da umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura. Além disso, foram observadas as curvas de sorção do tipo III, mostrando um comportamento de materiais com alto conteúdo de carboidratos e alto teor de água a baixa atividade de água. Modelos teóricos e empíricos foram usados para representar os valores experimentais das isotermas de sorção. Para as sementes de maracujá, o modelo empírico de Henderson mostrou a melhor precisão de encaixe para descrever as curvas de adsorção. Além disso, o modelo do Guggenheim, Anderson, e de Boer (GAB); apresentou a melhor precisão para modelar os valores experimentais das isotermas de adsorção da casca de laranja e as isotermas de dessorção e adsorção da casca de manga. Finalmente, com os parâmetros do modelo GAB foi possível confirmar, em termos energéticos, a diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção pelo fenômeno de histerese na casca de manga.

Palavras-chave: água, teor de umidade de equilíbrio, histerese, isotermas de sorção, modelagem matemática, modelo de Henderson, Modelo de GAB, semente de maracujá, casca de laranja, casca de manga.

Abstract

Sorption isotherms are important for predicting the drying kinetics behavior and storage conditions of agroindustrial wastes such as passion fruit seeds, orange skin and mango skin, which are studied as raw material for industrial applications. The knowledge of such properties is useful to design equipment or operations for storage or processing purposes. Thus, the present research aims to determine the water activity content in juice industry waste. For this, the equilibrium moisture content for sorption isotherms of passion fruit seeds, orange skin and mango skin were determined using the static gravimetric method at temperatures between 20 – 70 °C and water activity range of 0.056 – 0.873. All experimental sorption curves show a decrease in equilibrium moisture content as the temperature increasing. Also, curves type III were observed, showing a behavior of materials with high carbohydrate content and, high water content at low water activity. Theoretical and empirical models were used to represent the experimental values of the sorption isotherms. For passion fruit seeds, the empirical Henderson model shows the best fitting accuracy to describe the adsorption isotherms curves. Moreover, the Guggenheim, Anderson, and de Boer (GAB) model presented the best fitting accuracy to modeling the experimental adsorption isotherms of orange skin and the desorption and adsorption isotherms of mango skin. Finally, with the GAB parameters was possible confirm, in energetic terms, the difference between adsorption and desorption isotherms observed in the hysteresis phenomenon in mango skin.

Keywords: water, water activity, hysteresis, sorption isotherms, mathematical modeling, Henderson model, GAB model, passion fruit seeds, orange peel, mango peel.

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Sumário.....	iii
Índice de tabelas.....	v
Índice de figuras.....	vi
Nomenclatura.....	viii
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1. Co-produtos da indústria agrícola.....	4
2.1.1. Sementes de maracujá, cascas de laranja e cascas de manga.....	4
2.2. Características físicas dos resíduos agrícolas.....	6
2.3. A molécula da água.....	6
2.4. O conceito de atividade de água.....	8
2.5. Influência da atividade de água nos alimentos.....	9
2.6. Descrição física da atividade de água.....	11
2.7. Alimentos de umidades intermediárias.....	11
2.8. Teor de umidade de equilíbrio.....	13
2.9. Isotermas de sorção.....	14
2.10. Métodos de determinação da isoterma de sorção.....	16
2.10.1. Método integral.....	16
2.10.2. Método diferencial.....	18
2.10.3. Outros métodos.....	21
2.11. Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção.....	21
2.11.1. Modelos teóricos.....	22
2.11.1.1. Modelo de BET.....	22
2.11.1.2. Modelo de GAB.....	23
2.11.2. Modelos Empíricos.....	24
2.11.2.1. Modelo de Halsey modificado.....	24
2.11.2.2. Modelo de Henderson.....	24
2.11.2.3. Modelo de Oswin.....	25
2.11.2.4. Modelo de Chung e Pfof.....	25

2.11.2.5.	Modelo de Chen.....	26
2.11.2.6.	Modelo de Iglesias-Chirife.....	26
2.11.2.7.	Modelo de Smith.....	26
2.12.	Efeito da temperatura nas isotermas de sorção.....	27
2.13.	Efeito da pressão nas isotermas de sorção.....	30
2.14.	O fenômeno de histerese.....	30
3.	Materiais e Métodos.....	32
3.1.	Matéria prima.....	32
3.2.	Material de laboratório.....	33
3.3.	Preparação das amostras.....	35
3.4.	Determinação das isotermas de sorção.....	36
3.5.	Modelagem matemática e análise estatística.....	37
4.	Resultados e Discussão.....	40
4.1.	Isotermas de sorção experimentais.....	40
4.1.1.	Sementes de maracujá.....	40
4.1.2.	Casca de laranja.....	42
4.1.3.	Cascas de manga.....	44
4.2.	Modelagem matemática das isotermas de sorção.....	46
4.2.1.	Sementes de maracujá.....	47
4.2.2.	Cascas de laranja.....	48
4.2.3.	Cascas de manga.....	50
4.3.	Fenômeno de histerese a partir das isotermas de casca de manga.....	52
5.	Conclusões.....	57
6.	Sugestões para trabalhos futuros.....	58
7.	Referências.....	59

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Propriedades da água.....	8
Tabela 2.2. Equações de regressão da atividade de água dos sais em função da temperatura.....	18
Tabela 2.3. Atividade de água de alguns sais em função da temperatura.....	19
Tabela 2.4. Atividade de água do ácido sulfúrico em função da concentração e temperatura.....	20
Tabela 4.1. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio em sementes de maracujá.....	41
Tabela 4.2. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio da casca de laranja.....	43
Tabela 4.3. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio de casca de manga.....	45
Tabela 4.4. Resultados da modelagem das isotermas de adsorção de sementes de maracujá.....	47
Tabela 4.5. Resultados da modelagem das isotermas de adsorção de casca de laranja através do modelo GAB.....	48
Tabela 4.6. Valores calculados dos parâmetros C e K do modelo de GAB para as isotermas de adsorção de cascas de laranja.....	49
Tabela 4.7. Valores dos parâmetros dos modelos e das análise estatística das isotermas de sorção de casca de manga.....	50
Tabela 4.8. Valores calculados dos parâmetros C e K do modelo de GAB para as isotermas de sorção das cascas de manga.....	52

Índice de Figuras

Figura 2.1. Formula estrutural (a) e molecular (b) da água.....	7
Figura 2.2. Polaridade da molécula da água.....	7
Figura 2.3. Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água.....	10
Figura 2.4. 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.....	13
Figura 2.5. Isotermas de dessorção e de adsorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (M) e da atividade de água (a_w).....	14
Figura 2.6. Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals.....	15
Figura 2.7. Esquema de um equipamento de medida contínua de atividade de água.....	17
Figura 2.8. Esquema de determinação das isotermas de sorção pelo método diferencial.....	20
Figura 2.9. Mudanças na atividade de água para um alimento submetida a uma variação na temperatura.....	27
Figura 2.10. Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs $1/T$ para a predição da a_w	28
Figura 2.11. Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção.....	31
Figura 3.1. Ilustração do maracujá azedo empregado na pesquisa.....	32
Figura 3.2. Ilustração do bagaço de laranja empregado na pesquisa.....	32
Figura 3.3. Ilustração do fruto da manga empregado na pesquisa.....	33
Figura 3.4. Processador de alimentos.....	33
Figura 3.5. Secador convectivo de ar quente.....	34
Figura 3.6. Esquema das partes do equipamento de secagem.....	34
Figura 3.7. Câmara de ambiente climatizado controlado.....	35
Figura 3.8. Sementes de maracujá.....	36
Figura 3.9. Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção.....	37
Figura 4.1. Isotermas de sorção de sementes de maracujá nas temperaturas de 30 (○), 40 (*), 60 (□) e 70 °C (+).....	42
Figura 4.2. Isotermas de adsorção de casca de laranja nas temperaturas de 20 (○), 50 (*) e 70 °C (▲).....	44
Figura 4.3. Análise de residuais dos valores calculados vs. experimentais para o modelo de Henderson.....	48

Figura 4.4. Análises de residuais entre os dados experimentais e calculados pelo modelo de GAB, das isotermas de sorção de casca de manga.....	51
Figura 4.5. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 20 °C.....	53
Figura 4.6. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 26 °C.....	54
Figura 4.7. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 33 °C.....	54
Figura 4.8. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 38 °C.....	55
Figura 4.9. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 44 °C.....	55

Nomenclatura

\ddot{a}	Constante do modelo original de Halsey
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)
C_0	Parâmetro do modelo de GAB (adimensional)
C_1	Constante do modelo original de Chung e Pfof (J/mol), original de Chen (adimensional) e original de Iglesias e Chirife (adimensional)
C_2	Constante do modelo original de Chung e Pfof (J/mol), original de Chen (adimensional) e original de Iglesias e Chirife (adimensional)
C_3	Constante do modelo de Chen (adimensional)
D.B.O	Demanda bioquímica de oxigênio
f	Fugacidade da água no alimento (Pa, bar, atm)
f_0	Fugacidade da água pura (Pa, bar, atm)
H_m	Calor de sorção da água da monocamada (kJ/mol)
H_n	Calor de sorção da água da multicamada (kJ/mol)
i	Numero de dados experimentais
i_p	Numero de parâmetros do modelo
K	Constante do modelo de GAB e do modelo original de Henderson (adimensional)
K_0	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)
M_a	Ponto atmosférico na isoterma (kg/kg, b.s)
M_b	Ponto de equilíbrio entre o material e o sistema na curva isotérmica (kg/kg, b.s)
M_x	Ponto de teor de umidade admissível na isoterma (kg/kg, b.s)
MRE	Erro médio relativo (%)

N	Numero de camadas moleculares no modelo de BET
P	Pressão de vapor da água no alimento (Pa, bar, atm)
P_0	Pressão de vapor da água pura (Pa, bar, atm)
P_T	Gradiente de pressão total (Pa, bar, atm)
P_V	Gradiente de pressão do vapor (Pa, bar, atm)
Q_{st}	Calor de sorção (J/mol)
q_s	Calor isostérico de sorção da água (J/mol)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
R^2_{adj}	Coefficiente de correlação ajustado
$RMSE$	Raiz quadrática do erro médio quadrático
T	Temperatura absoluta em (T, °C)
$UR.e$	Umidade relativa (%)
X	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	Coefficiente de atividade de água (adimensional)

Letras gregas

α	Intervalo de confiança (0,05)
λ	Energia de vaporização da água pura (kJ/mol)
ΔG	Energia livre de Gibbs (J/mol)
ΔH	Entalpia da água nos diferentes estados (kJ/mol)
ΔH_c	Função do calor de sorção da água para o parâmetro C do modelo de GAB
ΔH_k	Função do calor de sorção da água para o parâmetro K do modelo de GAB
ΔL	Diferença de altura do manômetro (mm, cm, m)
ΔS	Entropia diferencial (J/mol K)
μ_L, μ_I	Potencial químico da água (J/mol)
μ_0	Potencial químico da água no estado padrão (J/mol)

1. Introdução

O desenvolvimento tecnológico trouxe consigo um grande número de facilidades e muitos problemas também. No Brasil, um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias de processamento de sucos é o grande volume de co-produtos produzidos diariamente. Apesar da grande parte dos co-produtos sólidos, constituídos pelas 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 co-produtos orgânicos gerados pelo processamento, vem 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 uma matéria-prima, de compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas), que poderia ser aproveitada.

Na busca de soluções alternativas para o problema do descarte dos co-produtos, muitas indústrias têm optado pelo processo de bioestabilização aeróbio ou anaeróbio, reduzindo a demanda bioquímica de oxigênio (D.B.O) desses materiais, ou eliminando e reduzindo seus compostos tóxicos. Entretanto, os problemas relacionados aos co-produtos não serão resolvidos apenas sob a ótica da bioquímica, da Física, da Química, ou da Engenharia. Esses problemas, por serem comportamentais, exigem soluções complexas e sistêmicas de todos os responsáveis pela geração exacerbada e cada vez mais heterogênea dos co-produtos sólidos. Muitas empresas estão se conscientizando disso e o que outrora era tratado de resíduos, já se trata de co-produtos, pois com o desenvolvimento de novos produtos tornou possível a utilização dos co-produtos agroindustriais para incorporação e substituição de recursos naturais em produtos convencionais.

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 estabeleceu como uma aliada quando se trata de reaproveitamento dos co-produtos 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 aplicação de métodos de conservação, como a secagem, oferece vantagens importantes na reutilização ou no tratamento de co-produtos, como: facilidade de transporte, diminuição da carga microbiana, concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento em qualquer época do ano. 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. Estas taxas dependem da água nele existente, sendo que pode encontrar-se como água ligada às macromoléculas (por exemplo: a água incorporada à proteína fazendo assim, parte dela) de forma que essa água, não estando livre, mantém a estrutura e não deixa o alimento se deteriorar, em forma de multicamadas, que também não são totalmente livres para sua mobilidade e, como "Bulk" - líquido, relativa à água livre, (embora não totalmente), que vai servir como solvente.

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.

Os temas atuais sobre a aplicação de alternativas para o aproveitamento dos co-produtos da agricultura e indústria de alimentos mantêm como premissas o aspecto relacionado ao meio ambiente, além da eficiência do processo e a qualidade do produto final. A atividade de água (a_w) é uma das variáveis que mais afetam os processos metabólicos e, conseqüentemente, o armazenamento dos co-produtos, razão pela qual, o presente trabalho teve como objetivo principal estudar o comportamento de sorção da água em co-produtos agroindustriais de alta disponibilidade e baixo custo: sementes de maracujá, cascas de laranja e casca de manga, visando o aproveitamento industrial, e deste modo agregando valor a cadeia produtiva agroindustrial brasileira e fornecendo um novo destino a estes co-produtos sólidos.

Para cumprir com o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- ▲ Determinar experimentalmente o conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de maracujá, casca de laranja e casca de manga em função da temperatura e atividade de água.
- ▲ Avaliar o ajuste da aplicação de diferentes modelos teóricos e empíricos, na simulação das isotermas de sorção das sementes de maracujá, cascas de laranja e cascas de manga.
- ▲ Estudar os mecanismos que favorecem a transferência de massa dentro dos materiais de estudo.
- ▲ Estudar o fenômeno de histerese para as isotermas de adsorção e dessorção dos co-produtos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Co-produtos da indústria agrícola

A agroindústria tem se expandido cada vez mais para atender a crescente demanda populacional por alimentos. Dentro desse contexto, o Brasil, com sua economia fortemente baseada no agronegócio, contribui para a geração de grande quantidade de co-produtos agroindustriais resultantes das atividades de processamento. Esses co-produtos, em muitas situações, representam um grave problema, pois, aparentemente sem aplicação viável são descartados diretamente no meio ambiente (ALBUQUERQUE, 2009).

De acordo com Hon (1996), os co-produtos agroindustriais, compostos principalmente de material lignocelulósico ou biomassa, já se destacavam como umas das principais fontes energéticas renováveis de século XX, amplamente exploradas e pesquisadas em função da crise energética de 1973. A biomassa está presente na natureza, com aproximadamente 172 bilhões ton/ano, sendo que 82% constitui-se de material lignocelulósico proveniente principalmente das árvores, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, gramíneas e substâncias vegetais.

As possibilidades das substâncias serem reutilizáveis são inúmeras, desde que haja existência de tecnologia adequada para dar uma correta aplicação, seja como produto comercial, como matéria-prima para processos secundários, como fonte funcional, ou como ingrediente para novos produtos. Numerosas aplicações podem ser realizadas, dando um valor agregado ao material, onde a reciclagem, preparação e pré-tratamento devem ser eficientes para garantir uma correta relação custo-benefício no processamento da biomassa (ARVANITOYANNIS, 2008; HON, 1996).

2.1.1. Sementes de maracujá, cascas de laranja e cascas de manga

O maracujá pode ser consumido ao natural ou industrializado, e seu suco destaca-se entre aqueles produzidos com as frutas tropicais, tendo excelente aceitação entre os consumidores, representando uma boa porcentagem dos sucos exportados (IBGE, 2015). As cascas e as sementes de maracujá, co-produtos industriais provenientes do processo de esmagamento da fruta para a obtenção do suco, são utilizados por produtores rurais na suplementação da alimentação animal, como ração para bovinos e aves, ainda sem muita informação técnica adequada. Como este volume representa inúmeras toneladas, agregar valor a estes co-produtos é de interesse econômico, científico e tecnológico.

As sementes com 6 a 12% do peso total do maracujá, contendo em torno de 20% de óleo comestível de pouco ou nenhum valor econômico e ainda devido à sua composição rica em carboidratos solúveis e insolúveis, óleos essenciais; mostram que estes co-produtos apresentam grande potencial para serem utilizados em produtos de alto valor agregado, sendo alguns obtidos através da hidrólise química ou enzimática e posterior conversão biológica (ARAÚJO; WANG, 1980; REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012; RIVAS et al., 2008).

Sementes de maracujá mostram um comportamento de armazenamento convencional e sofrem perdas de umidade durante a refrigeração e armazenamento (DOIJODE, 2001; TENG, 1977), como a maioria dos co-produtos da indústria de sucos, pois os diferentes componentes, presentes de origem orgânica, encontram-se misturados com a água livre no material. Deste modo, os problemas ambientais dos co-produtos sólidos ocorrem não só por existir uma incorreta disposição destes mas também por se efetuar a armazenagem inadequadamente.

A laranja, entre a grande variedade de frutas processadas, é a fruta cítrica mais importante e a mais consumida em todo o mundo. O Brasil é responsável por aproximadamente 30% da produção de laranja *in natura* e por 60% da produção de suco de laranja no mundo, sendo o estado de São Paulo seu maior produtor, com 70% da produção nacional (IBGE, 2015). Além do suco de laranja, produz como co-produto o bagaço de laranja ou polpa de laranja, que compreendem aproximadamente 50% do total da fruta. O bagaço é obtido após a extração do suco da fruta, com duas prensagens; o que restringe a sua umidade em torno de 65 – 75% (TEIXEIRA, 2014). Esses co-produtos são formados, em sua maioria, pela casca, polpa, membranas e sementes. A casca da laranja contém 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como o componente mais importante. Os açúcares solúveis da casca de laranja são glicose, frutose e sacarose. Os polissacarídeos insolúveis da parede celular da casca de laranja são compostos de pectina, celulose e hemicelulose (ricas em ácido galacturônico, arabinose, galactose e pequenas quantidades de xilose, ramnose e glicose), além do óleo essencial, e o D-Limoneno (GROHMANN; CAMERON; BUSLIG, 2005).

No caso da manga, em seu processamento industrial, as cascas e os caroços são desprezados, correspondendo ao redor de 16,0% do fruto (CARVALHO et al., 2004). De acordo com Marques et al. (2010), a casca comparada à da polpa da manga da cultivar Tommy Atkins apresenta maior conteúdo de fibra alimentar, classificada como rica nesse nutriente. Além disso, o conteúdo de proteína e amido da casca são maiores do que a polpa, contendo maiores teores de magnésio, fósforo, sódio, potássio e cálcio (BEERH et al., 1976).

Por outro lado, seu alto conteúdo de material lignocelulósico ou biomassa faz deste produto uma importante fonte energética renovável (AJILA; BHAT; PRASADA RAO, 2007; HON, 1996).

2.2. Características físicas dos resíduos agrícolas

Devido a sua diversidade na natureza, cada espécie de planta, fruta, árvore e gramínea apresentam 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).

2.3. A molécula da água

A fim de interpretar as propriedades da água na forma de vapor, gelo, e água 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. Na natureza, a água pode ser obtida por uma reação química que ocorre num processo espontâneo e lento, sendo que sua entalpia de

formação (ΔH) no estado de vapor é de -241,2 kJ/mol, no estado líquido de -285,8 kJ/mol e, no estado sólido de -291,8 kJ/mol (EISENBERG; KAUZMANN, 1969).

A molécula de água tem origem na ligação covalente (ligação que ocorre entre ametais, 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 2.1) (BENEDICT; GAILAR; PLYLER, 1956; SCOTT; VANDERKOOI, 2010).

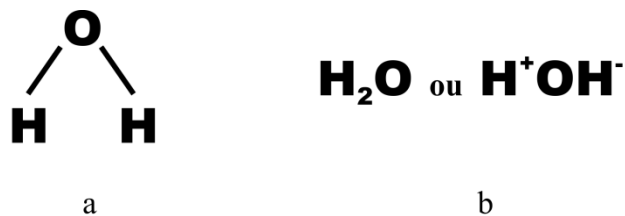


Figura 2.1. Fórmula estrutural (a) e molecular (b) da água (STILLINGER, 1975).

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 (COULSON, 1952; STILLINGER, 1975).

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 (Figure 2.2) (STILLINGER, 1975).

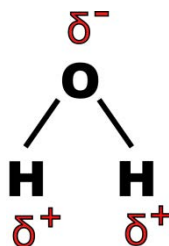


Figura 2.2. Polaridade da molécula da água (STILLINGER, 1975).

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 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades da água (EISENBERG; KAUZMANN, 1969; STILLINGER, 1975).

Massa molecular (gmol)	18
Calor específico (cal/g °C)	1
Densidade (g/cm ³)	1
Temperatura de fusão (°C – K)	0 – 273,15
Temperatura de ebulição (°C – K)	100 – 283,15

2.4. O conceito de atividade de água

A água no alimento pode-se encontrar 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; 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 micro-organismos 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 micro-organismos. 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 influencia 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 (BONE, 1973; BOURNE, 1987).

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). O que na área de ciência dos alimentos, tem proporcionado estudos sobre o comportamento da água sob um sem numero de diversas matrizes alimentícias, além de serem pontos de pesquisa por um ramo da comunidade científica.

2.5. 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 2.3.

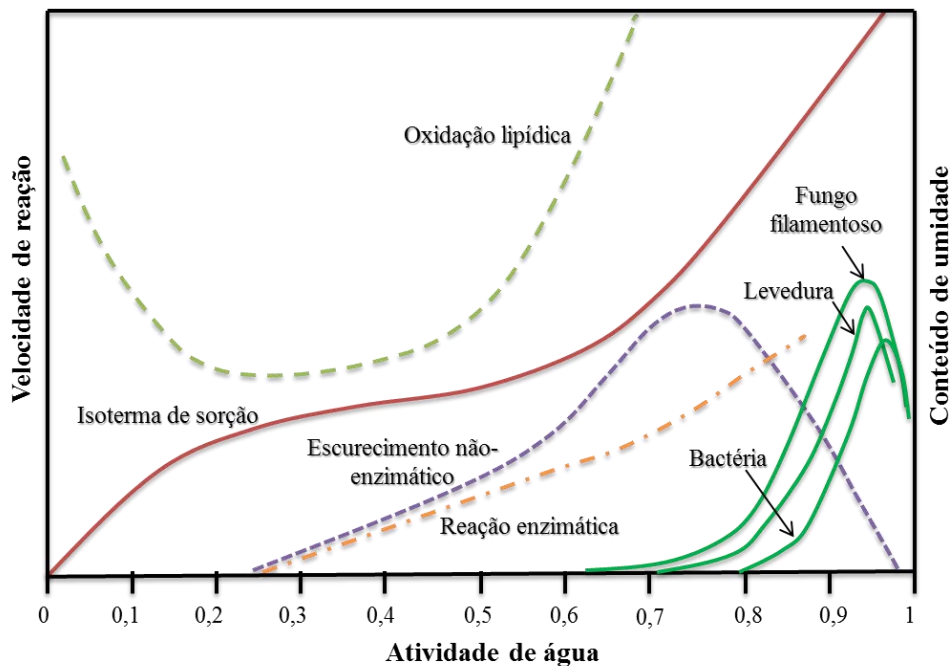


Figura 2.3. Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

As reações mostradas na Figura 2.3 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 micro-organismos 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.

2.6. Descrição física da atividade de água

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, Eq. (2.1).

$$a_w = \frac{f}{f_0} \quad (2.1)$$

onde f é a fugacidade da água no alimento e f_0 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_0), como indicado na Eq. (2.2).

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

No equilíbrio, existe uma relação entre a a_w de um alimento e a umidade relativa no equilíbrio (*UR.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):

$$a_w = \frac{UR.e}{100} \quad (2.3)$$

A relação entre a *UR.e.* e a a_w permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade, quando forem expostos a uma atmosfera 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 Eq. (2.4).

$$\mu_l = \mu_0 + RT \ln(a_w) \quad (2.4)$$

onde μ_l é o potencial químico da água, μ_0 é o potencial químico no estado padrão, R é 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).

2.7. 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 obtida 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 .

$$a_w = x_w \quad (2.5)$$

Em soluções não ideais, o coeficiente de atividade de água (γ_w) Eq. (2.6), corrige a não idealidade.

$$a_w = \gamma_w x_w \quad (2.6)$$

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; BENMERCUI; CHIRIFE, 1980).

2.8. 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 2.4). 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).

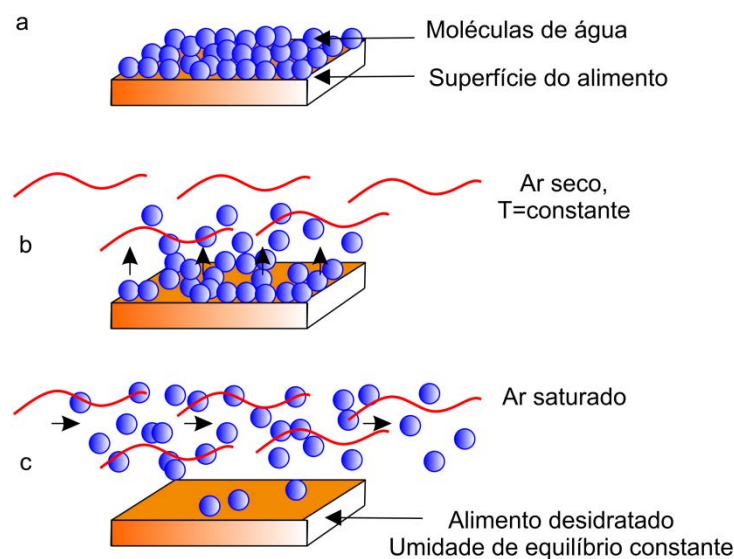


Figura 2.4. Esquema de equilíbrio molecular de um alimento durante o processo de secagem a diferentes momentos: (a) início, (b) processo de secagem e (c) final da secagem.

Autores como Gal (1983) e Heiss (1968) sugerem que um alimento passa por diferentes pontos de umidade 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 2.5, 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.

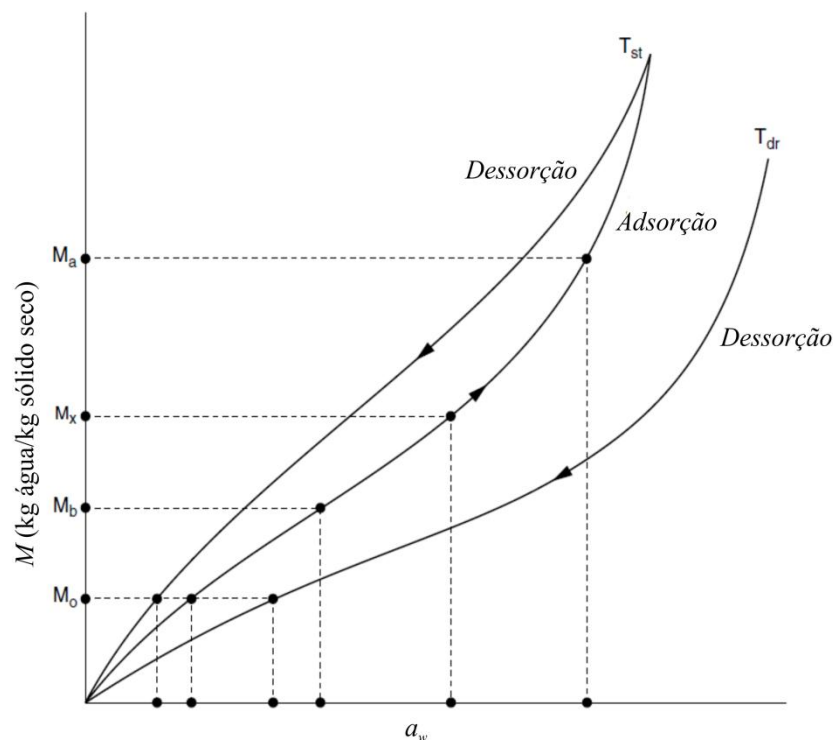


Figura 2.5. Isotermas de dessorção e de adsorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (M) e da atividade de água (a_w) (RIZVI, 2005).

Durante o armazenamento de alimentos secos, o estudo isotérmico de adsorção é geralmente importante. Com base na Figura 2.5 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).

2.9. 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 2.5. 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 2.6, observa-se como são ilustrados os diferentes estados das isotermas segundo Brunauer:

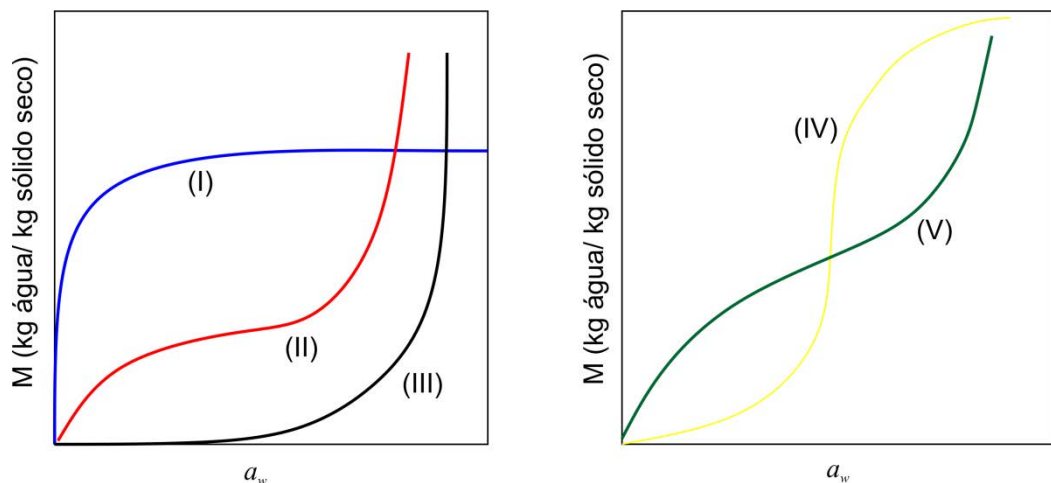


Figura 2.6. Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals (BRUNAUER et al., 1940).

Na Figura 2.6, 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).

2.10. 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; NOUBER, 1981).

2.10.1. 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 (AL-MUHTASEB; 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 2.7. O método para a medição da pressão do vapor de água do alimento consiste na colocação entre 10 – 50 g 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 μmHg , por um tempo de 1 – 2 min. A fonte de vácuo é isolada fechando a válvula entre as extremidades do manómetro. Após atingir equilíbrio, isto é, ao redor de 30 – 50 min, a pressão exercida pela amostra é indicada pela diferença em altura manómetro 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 manómetro (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.

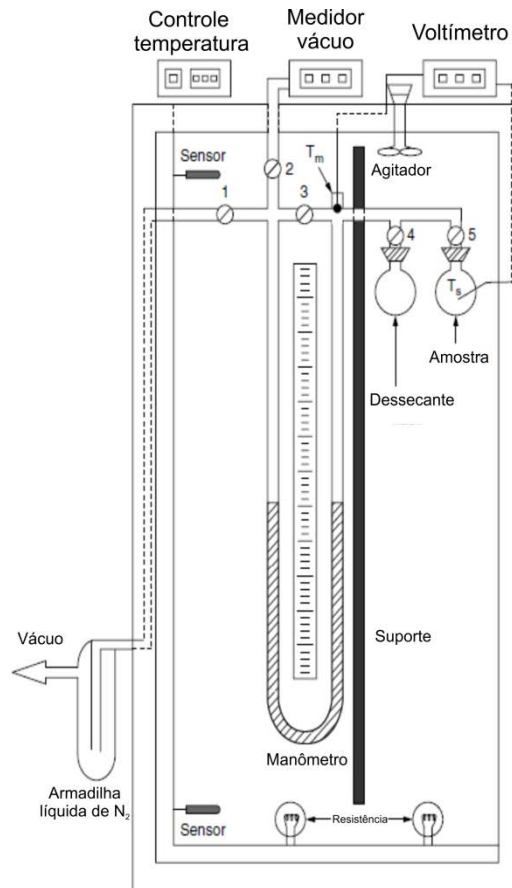


Figura 2.7. Esquema de um equipamento de medida contínua de atividade de água (RIZVI, 2005).

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.

2.10.2. 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 2.2), e os valores de algumas das soluções salinas selecionadas a diferentes temperaturas são dadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.2. Equações de regressão da atividade de água dos sais em função da temperatura (RIZVI, 2005).

Sal	Equação de regressão	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

Tabela 2.3. Atividade de água de alguns sais em função da temperatura (RIZVI, 2005).

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

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 2.4.

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 2.8 mostra o esquema de determinação pelo método diferencial, também chamado de estático gravimétrico.

Tabela 2.4. Atividade de água do ácido sulfúrico em função da concentração e temperatura (RIZVI, 2005).

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

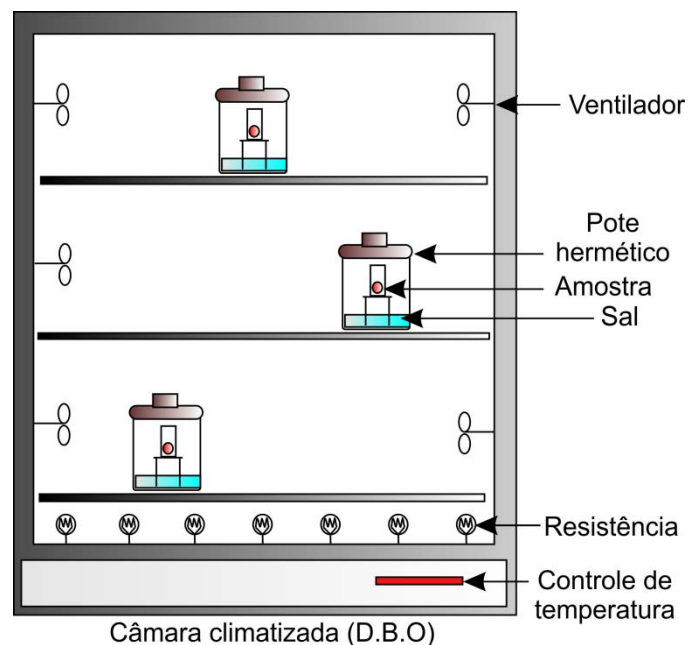


Figura 2.8. Esquema de determinação das isotermas de sorção pelo método diferencial.

2.10.3. 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 (FETT, 1973; 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).

2.11. Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção

Para a tecnologia de processos, em especial na indústria dos 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 ideia de "Isotermas localizadas." As isotérmicas 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.

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).

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).

2.11.1. Modelos teóricos

2.11.1.1. 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 Eq. (2.7).

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m} + \frac{a_w(c-1)}{X_m c} \quad (2.7)$$

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:

$$c = e^{Q_{st}/RT} \quad (2.8)$$

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 Eq. (2.9).

$$X = \frac{(X_m c a_w)(1 - (N+1)a_w^N N a_w^{N+1})}{(1 - a_w)(1 - (c-1)a_w - c a_w^{N+1})} \quad (2.9)$$

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

2.11.1.2. Modelo de GAB

Nos anos recentes, o modelo da isoterma de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) (Eq. 2.10) 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; KAAANANE; CHEN, 1985; TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

$$X = X_m \frac{CKa_w}{\left[(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w) \right]} \quad (2.10)$$

onde X é o conteúdo de umidade 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:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right), \text{ onde } \Delta H_C = H_m - H_n \quad (2.11)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right), \text{ onde } \Delta H_K = \lambda - H_n \quad (2.12)$$

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).

2.11.2. Modelos Empíricos

2.11.2.1. 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 Eq. (2.13).

$$a_w = \exp \left[\frac{-\ddot{a}}{RT \left(\frac{X}{X_m} \right)^b} \right] \quad (2.13)$$

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:

$$a_w = \exp \left[\frac{-\ddot{a}}{X^b} \right] \quad (2.14)$$

2.11.2.2. 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 Eq. (2.15).

$$\ln [\ln(1 - a_w)] = \ln C + b_H \ln m \quad (2.15)$$

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:

$$1 - a_w = \exp(-KX^n) \quad (2.16)$$

onde K e n são as constantes do modelo.

2.11.2.3. Modelo de Oswin

O modelo de Oswin (1946) foi desenvolvido através de dois parâmetros empíricos aplicando a solução de séries progressiva 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 e representado pela Eq. (2.17).

$$X = a \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^b \quad (2.17)$$

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

2.11.2.4. Modelo de Chung e Pfof

Chung e Pfof (1967) propuseram um modelo (Eq. (2.18)) que assumisse uma relação direta entre o conteúdo de umidade e a mudança livre de energia de sorção.

$$\ln a_w = -\frac{C_1}{RT} \exp(-C_2 M) \quad (2.18)$$

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), Eq. (2.19).

$$\ln a_w = -C'_1 \exp(-C_2 M) \quad (2.19)$$

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

2.11.2.5. Modelo de Chen

O modelo desenvolvido por Chen (1971) (Eq. (2.20)) 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.

$$a_w = \exp\left[C_1 - C_2 \exp(-C_3 M)\right] \quad (2.20)$$

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 (Eq. (2.19)).

2.11.2.6. Modelo de Iglesias-Chirife

O modelo de Iglesias-Chirife (1976) (Eq. (2.21)) 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).

$$\ln\left[M + (M^2 + M_{0,5})^{1/2}\right] = C_1 a_w + C_2 \quad (2.21)$$

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.

2.11.2.7. Modelo de Smith

O modelo de Smith (1947) (Eq. (2.22)) é um modelo empírico de dois parâmetros que descreve a parte final da curva de isotermas de sorção em biopolímeros de alto peso molecular.

$$M = A + B \ln(1 - a_w) \quad (2.22)$$

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).

2.12. 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 2.9, 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).

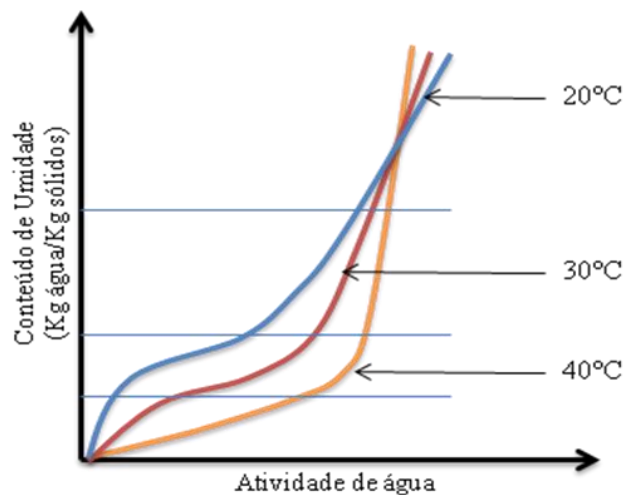


Figura 2.9. Mudanças na atividade de água para um alimento submetido a uma variação na temperatura (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

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, Eq. (2.23).

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{Q_{st}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (2.23)$$

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 Eq. (2.23), quando plotado o $\log a_w$ versus $1/T$ (K) são obtidas linhas retas para um conteúdo de umidade constante, como visto na Figura 2.10, 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 comportamento da água pura. O efeito da temperatura com respeito ao teor de umidade mostra-se ser maior a baixos conteúdos de umidade. Acima do valor de a_w de 0,8, não são observados efeitos da temperatura.

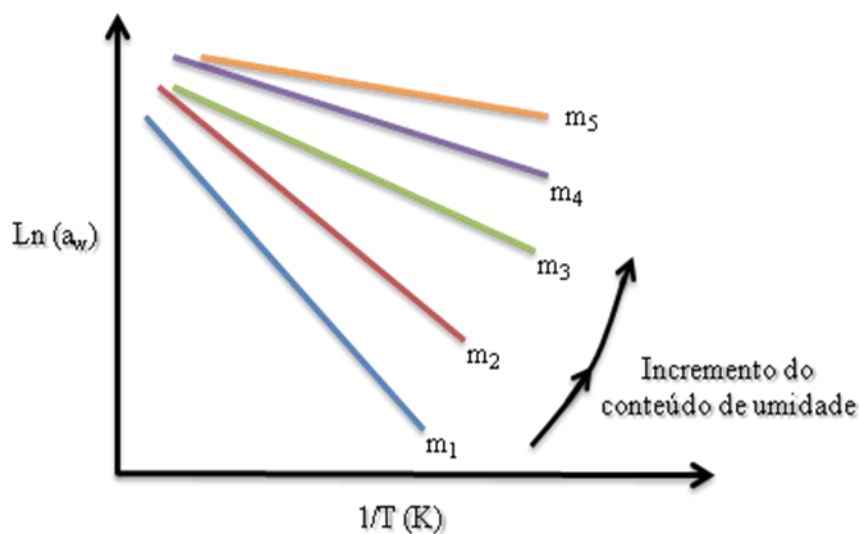


Figura 2.10. Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs $1/T$ para a predição da a_w (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

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 (Eq. (2.24)), a variação na entropia diferencial molar pode ser calculada (KRUG; HUNTER; GRIEGER, 1976).

$$\Delta S = \frac{q_s - \Delta G}{T} \quad (2.24)$$

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:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (2.25)$$

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 têm 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 Eq. (2.25) na Eq. (2.24) e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.26)$$

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 Eq. (2.25), 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).

2.13. 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 discutida 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:

$$d\mu_L = V_L dP_T = d\mu_V = V_V dP_V \quad (2.27)$$

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 Eq. (2.27) pode ser escrita em função da atividade de água, isto é:

$$\ln \frac{a_{w2}}{a_{w1}} = \frac{\bar{V}_L}{RT} [P_2 - P_1] \quad (2.28)$$

2.14. 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 2.11). 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).

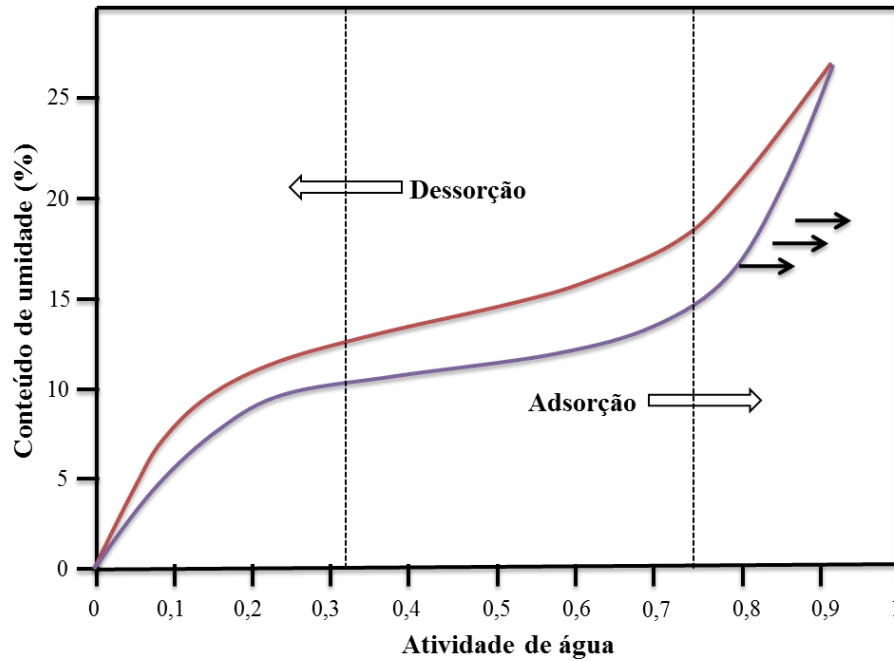


Figura 2.11. Descrição do fenômeno da histerese nas isoterms de sorção.

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 (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

3. Materiais e Métodos

3.1. Matéria prima

Na pesquisa foram empregados três co-produtos: sementes de maracujá, casca de laranja e casca de manga.

Para as sementes de maracujá, foi adquirido maracujá azedo amarelo (*P. edulis Sims f. Flavicarpa Degener*) em um mercado local de São José do Rio Preto – SP (Figura 3.1).



Figura 3.1. Ilustração do maracujá azedo empregado na pesquisa.

Para as amostras de casca de laranja (Figura 3.2), foi adquirido bagaço de laranja (*C. sinensis* cv. Brazilians) proveniente de uma micro-industria de sucos da região de São José do Rio Preto – SP. O bagaço de laranja contém além da casca, vesículas e sementes de laranja, todas misturadas.



Figura 3.2. Ilustração do bagaço de laranja empregado na pesquisa.

Já para as cascas de manga, foi adquirida manga (*Mangifera indica L.* cv. Tommy Atkins) em condição de descarte, proveniente do centro de distribuição de São José do Rio Preto – SP (Figura 3.3).



Figura 3.3. Ilustração do fruto da manga empregado na pesquisa.

3.2. Material de laboratório

Para todas as fases experimentais realizadas na pesquisa, preparação das amostras e isotermas de sorção, foram empregados os seguintes equipamentos:

- ▲ *Processador de alimentos:* este equipamento foi empregado para reduzir o tamanho de partícula das amostras. O modelo empregado é o SB40 (Black & Decker, Colorado, USA) (Figura 3.4).



Figura 3.4. Processador de alimentos.

- ▲ *Secador convectivo forçado:* quando foi preciso secar as amostras para a determinação das isotermas de sorção, foi empregado um equipamento de convecção forçada de ar quente (Figura 3.5), que foi desenhado e fabricado nas instalações do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, UNESP, Campus de São José do Rio Preto, por alunos, professores e técnicos na área de Engenharia de Alimentos.



Figura 3.5. Secador convectivo de ar quente.

O equipamento é composto por cinco módulos interconectados (Figura 3.6). O módulo um, ou sistema de extração e ventilação de ar, é regulado pelo sistema de controle elétrico, que pode ser definido o fluxo de ar de entrada ou de saída. Em seguida, encontra-se o sistema de aquecimento de ar, que consiste em nove resistências elétricas contidas em uma câmara, que podem ser ligadas e desligadas do controle elétrico para atingir as temperaturas desejadas na secagem. O módulo três, é um duto que transporta o ar aquecido, que é uniformizado por meio de esferas de vidro que se encontram no final deste, para possibilitar a secagem mais uniforme dos produtos. No módulo quatro, encontram-se duas câmaras de secagem, que podem suportar até quatro bandejas cada, com uma área de 19 cm x 19 cm \pm 0,5 cm por bandeja. O módulo cinco regula a temperatura e entrada de ar no equipamento, está composto por nove tomadas que ligam e desligam as resistências dependendo da temperatura de secagem, e um controle que regula o fluxo de ar no ventilador.

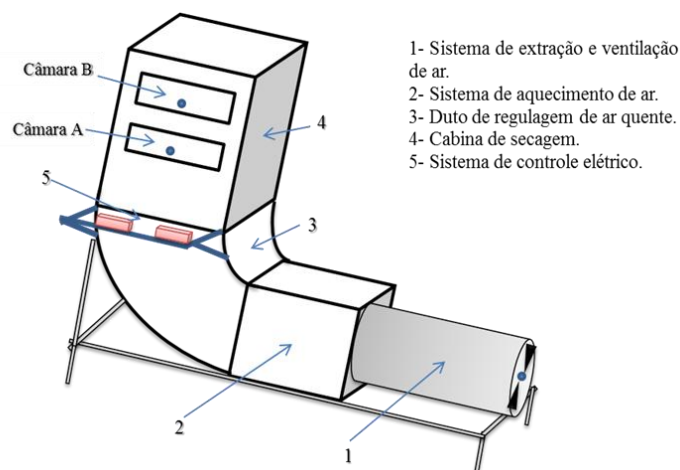


Figura 3.6. Esquema das partes do equipamento de secagem.

- ▲ *Câmara de ambiente climatizado controlado:* foi empregada uma D.B.O modelo TE-391 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) para os experimentos de determinação das isotermas de sorção dos produtos (Figura 3.7). Este equipamento consiste em um conjunto de resistências que aquecem o ambiente, o qual recircula o ar por meio de ventiladores que criam um ambiente de temperatura controlável no interior da D.B.O. A faixa de temperatura de trabalho deste equipamento é de 25 – 80 °C.



Figura 3.7. Câmara de ambiente climatizado controlado.

3.3. Preparação das amostras

A seguir, são apresentados os procedimentos de preparação das amostras para os ensaios experimentais.

Para as sementes de maracujá, o fruto inteiro foi inicialmente lavado com água destilada e cortado ao meio com uma faca. Após o corte, a polpa foi retirada com uma colher e as sementes foram separadas da polpa manualmente, passando-as por uma malha de 7 mm de abertura. As sementes foram levemente lavadas com água destilada para remover a polpa restante. A matéria-prima (Figura 3.8) foi armazenada a 17 °C para posterior análise.



Figura 3.8. Sementes de maracujá.

Para a preparação das cascas de laranja, o bagaço de laranja foi espalhado numa superfície em aço inox, onde foi separada a casca das sementes e das vesículas. Após a separação, a casca foi lavada com água destilada para retirar as vesículas restantes e, em seguida foram colocadas em bandejas de aço inox e levadas para secagem, a uma temperatura de 40°C e velocidade de ar de 2,0 m/s, durante 10 h. Atingido um peso constante, as cascas secas de laranja foram colocadas em um processador de alimentos para reduzir o tamanho das partículas. As amostras foram armazenadas a temperatura ambiente de 25 °C, em um recipiente hermético, para posterior análise.

Para as cascas de manga, a fruta de manga foi limpa com água clorada e a cascas foram separada manualmente da polpa com o auxílio de uma faca. Separadas as cascas, estas foram colocadas em um processador de alimentos para reduzir o tamanho de partícula. Aproximadamente 250 g de amostra triturada foi secada a 40 °C, usando um secador por convecção de ar forçado a 2,0 m/s, durante 10 horas. Para assegurar que o conteúdo de umidade de equilíbrio no material fosse homogêneo, a amostra foi trocada de posição periodicamente, durante a secagem até atingir peso constante. Após secagem, a amostra foi armazenada em frascos herméticos a temperatura ambiente de 25 °C, para posterior análise. Além da amostra seca, amostras *in natura* e com tamanho de partícula reduzidas da casca de manga foram usadas na pesquisa.

3.4. Determinação das isotermas de sorção

O conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de maracujá, casca de laranja e casca de manga foi determinado pelo método gravimétrico estático (JOWITT et al., 1987), seguindo os procedimentos na obtenção das isotermas de adsorção (para as sementes de maracujá e cascas de laranja e manga secas) e isotermas de dessorção (para as cascas de

manga frescas), na faixa de temperatura de 20 até 70 °C. Dez 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 3.9.



Figura 3.9. Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção.

No mesmo recipiente, as amostras em triplicata de cada material, foram pesadas em recipientes pequenos e colocados em uma D.B.O à correspondente 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 (AOAC, 1997).

3.5. Modelagem matemática e análise estatística

Para as isotermas de sorção dos três co-produtos estudados, foram empregados alguns dos modelos mostrados no item 2, sendo que seus parâmetros iniciais foram modificados para que o conteúdo de umidade de equilíbrio pudesse ser descrito como uma função da temperatura e atividade de água (BAHLOUL; BOUDHRIOUA; 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) (Eq. (3.1)) e Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Eq. (3.2)), bem como os modelos empíricos de Halsey (Eq. (3.3)), Iglesias-Chirife (Eq. (3.4)), Oswin (Eq. (3.5)) e Henderson (Eq. (3.6)), foram empregados para simular o comportamento das isotermas de dessorção e adsorção experimentais de cada co-produto.

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C - 1) K a_w)} \quad (3.1)$$

$$X = \frac{X_m C a_w}{[(1 - a_w)(1 + (C - 1) a_w)]} \quad (3.2)$$

$$X = \left[\frac{\exp(a - bT)}{-\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (3.3)$$

$$X = (a + bT) \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right] + c \quad (3.4)$$

$$X = (a + bT) \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (3.5)$$

$$X = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{a(b + T)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (3.6)$$

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 Eqs. (3.7) e (3.8):

$$C = C_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad (3.7)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\lambda - H_n}{RT}\right) \quad (3.8)$$

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 Eq. (3.6) 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). Para as análises de regressão foram usadas as funções “nlinfit” e “nlparci” considerando a alternativa “robust” de análise. A função nlinfit utiliza o algoritmo Gauss-Newton com modificações de Levenberg-Marquardt para mensurar a interação dos valores da resposta e recalculando o ajuste com base nos mínimos quadrados para um modelo não linear, enquanto a função nlparci estima os intervalos de confiança dos parâmetros do ajuste ($\alpha = 95\%$).

Uma vez estabelecido o melhor modelo de ajuste para os ensaios experimentais, empregaram-se as funções “regress”, “regstats” e “lillietest” 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}) (Eq. 3.9), o erro médio relativo (MRE) (Eq. 3.10) e a raiz quadrada do erro médio quadrático ($RMSE$) (Eq. 3.11) 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; VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

$$R^2_{adj} = 1 - \left(\frac{i-1}{i-i_p} \right) (1-R^2) \quad (3.9)$$

$$MRE = \frac{100}{i} \sum_{j=1}^i \frac{|X_j - X_j^*|}{X_j^*} \quad (3.10)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{i} \sum_{j=1}^i (X_j - X_j^*)^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

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. Resultados e Discussão

4.1. Isotermas de sorção experimentais

Para as sementes de maracujá, cascas de laranja e cascas de manga foi determinado o conteúdo de umidade de equilíbrio em função da temperatura e da atividade de água, através do método estático gravimétrico, mencionado anteriormente.

4.1.1. Sementes de maracujá

As isotermas de dessorção experimentais das sementes de maracujá, obtidas através do método estático-gravimétrico, são apresentados na Tabela 4.1.

Observou-se que com o aumento da temperatura o conteúdo de umidade de equilíbrio diminui para cada nível de atividade de água e, aumenta quando incrementa a atividade água, para cada nível de temperatura estudada. Os valores de umidade de equilíbrio, encontrados na faixa de 0,004 - 0,061 kg/kg, b.s., foram semelhantes aos obtidos para produtos como sementes de laranja (ROSA; VILLA-VÉLEZ; TELIS-ROMERO, 2012), sementes de uva (MJAD et al., 2012), sementes de pinhão manso (KARTIKA et al., 2012) e sementes de papaia (PRADO; SARTORI, 2009). De acordo com Al-Muhtaseb et al. (2002), a ativação das moléculas de água devido ao aumento da temperatura faz com que se rompam pontes de ligação da água, diminuindo assim a capacidade de sorção.

As isotermas de sementes de maracujá (Figura 4.1) exibiram um comportamento sigmoidal, que podem ser interpretadas de acordo com o tipo e quantidade de água ligada. Na primeira região, denominada de monocamada, onde a a_w é inferior a 0,23, a água está fortemente ligada, incluindo a água estrutural e água da monocamada, que foi adsorvida pelos grupos hidrófilos e polares dos componentes da semente (polissacarídeos, proteínas, lipídeos, etc.). Na região da isoterma, no intervalo de a_w de 0,23 – 0,76, chamada de região de sorção de multicamada, as camadas de água foram adsorvidas na primeira camada por ligações de hidrogênio, observações conforme Labuza et al. (1985).

De acordo com Doijode (2001), os valores de a_w perto do limite da região de múltiplas camadas foram suficientes para evitar a proliferação de fungos filamentosos. Nesta pesquisa, a atividade de água de 0,635 a 30 °C foi determinada como o limite da região de múltiplas camadas, sendo esta região segura para o armazenamento de sementes de maracujá. Assim, os fungos não poderiam deteriorar as sementes de maracujá em teores de umidade de equilíbrio (X) abaixo de 0,042 kg/kg, b.s.

Tabela 4.1. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio em sementes de maracujá.

<i>T</i> (°C)	<i>a_w</i>	<i>X</i> (kg/kg, b.s)
30	0,069	0,011 ± 0,000
	0,112	0,014 ± 0,001
	0,223	0,019 ± 0,001
	0,324	0,024 ± 0,001
	0,439	0,034 ± 0,001
	0,526	0,038 ± 0,001
	0,635	0,042 ± 0,000
	0,756	0,049 ± 0,002
40	0,066	0,008 ± 0,000
	0,111	0,010 ± 0,000
	0,206	0,018 ± 0,000
	0,319	0,021 ± 0,000
	0,432	0,026 ± 0,000
	0,506	0,028 ± 0,000
	0,615	0,036 ± 0,001
	0,753	0,043 ± 0,000
50	0,059	0,010 ± 0,000
	0,110	0,014 ± 0,001
	0,189	0,018 ± 0,001
	0,314	0,020 ± 0,002
	0,432	0,025 ± 0,001
	0,489	0,028 ± 0,002
	0,599	0,033 ± 0,000
	0,746	0,036 ± 0,002
60	0,045	0,006 ± 0,000
	0,110	0,009 ± 0,001
	0,175	0,011 ± 0,001
	0,307	0,014 ± 0,000
	0,432	0,019 ± 0,001
	0,473	0,020 ± 0,001
	0,590	0,024 ± 0,000
	0,740	0,029 ± 0,001
70	0,020	0,004 ± 0,000
	0,110	0,008 ± 0,001
	0,162	0,011 ± 0,001
	0,294	0,014 ± 0,001
	0,432	0,018 ± 0,001
	0,458	0,019 ± 0,001
	0,587	0,023 ± 0,000
	0,739	0,026 ± 0,001

*Média e desvio padrão da triplicata.

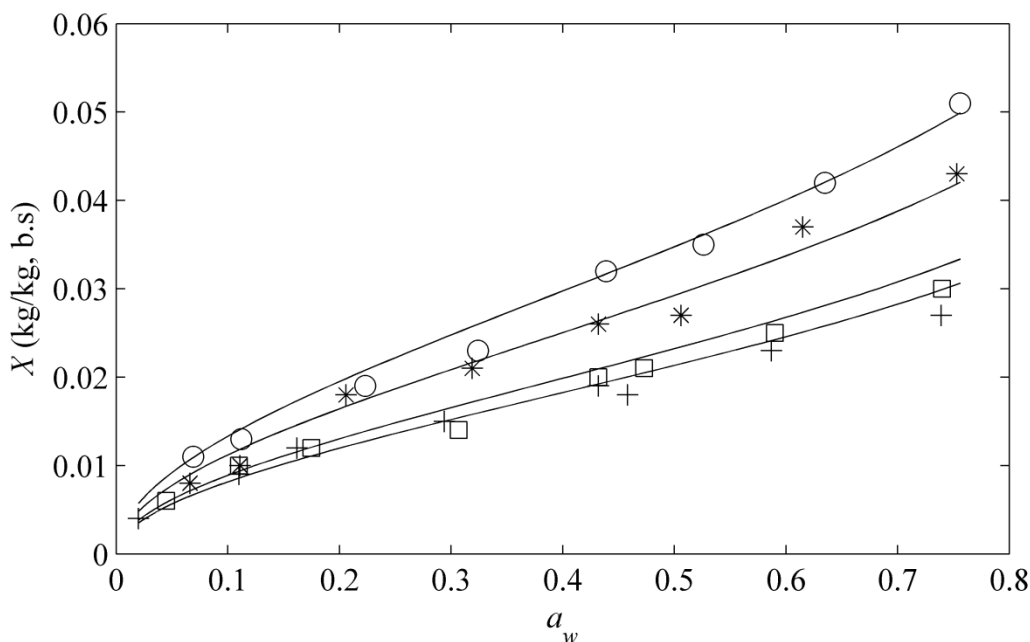


Figura 4.1. Isotermas de sorção de sementes de maracujá nas temperaturas de 30 (○), 40 (*), 60 (□) e 70 °C (+).

4.1.2. Casca de laranja

A Tabela 4.2 mostra a umidade de equilíbrio experimental das cascas de laranja, determinada em seis níveis de temperatura (20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C) na atividade de água entre 0,200 até 0,853.

Na Tabela 4.2, os valores de X na faixa de 0,005 – 0,953 kg/kg, b.s. mostram um pequeno incremento do conteúdo de umidade de equilíbrio quando aumenta a atividade de água para cada nível de temperatura. Por outro lado, não foi observado um aumento do conteúdo de umidade de equilíbrio com a temperatura para cada nível de atividade de água. Resultados comparáveis foram encontrados por Bejar, Mihoubi e Kechaou (2012) para as isotermas de adsorção de casca de laranja, variedade Maltaise, na faixa de temperaturas de 40 – 60 °C.

Estes resultados "não esperados" podem ser atribuídos às características destes produtos que prendem pequenas quantidades de água em baixos níveis de atividade de água. Esse comportamento da casca de laranja durante a adsorção pode ser devido à riqueza deste co-produto em açúcares, proteínas e fibras e à modificação destes componentes, causando a adesão das moléculas de água. Este comportamento pode ser ligado ao processo de secagem aplicado na preparação de amostras. Segundo Garau et al. (2007), nas temperaturas de 60 e

70 °C, a cinética de secagem da casca de laranja mostrou um fenômeno de endurecimento significativo. Esse efeito impede de certo modo a liberação e a adsorção de água no material, explicando a adsorção lenta da água às atividades de água. Outras explicações viáveis podem ser ligadas ao fato da casca de laranja conter uma superfície hidrofóbica "flavedo" (GHANEM et al., 2012; RAEISSI et al., 2008), onde as bolsas de óleos contidas nesta região desempenham uma função chave como impermeabilizante e a superfície com alto teor de açúcar "albedo" (FOO; HAMEED, 2012; GUPTA; NAYAK, 2012) que a altas temperaturas reduz os sítios de adsorção de água no material.

Tabela 4.2. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio da casca de laranja.

<i>T</i> (°C)	<i>a_w</i>	<i>X</i> (kg/kg, b.s)	<i>T</i> (°C)	<i>a_w</i>	<i>X</i> (kg/kg, b.s)
	0,070	0,016 ± 0,001		0,069	0,015 ± 0,001
	0,113	0,025 ± 0,001		0,112	0,023 ± 0,000
	0,246	0,051 ± 0,002		0,223	0,049 ± 0,001
	0,331	0,068 ± 0,001		0,324	0,064 ± 0,002
20	0,446	0,097 ± 0,001	30	0,439	0,093 ± 0,001
	0,547	0,135 ± 0,005		0,526	0,117 ± 0,002
	0,655	0,202 ± 0,002		0,635	0,191 ± 0,002
	0,754	0,353 ± 0,004		0,756	0,342 ± 0,002
	0,853	0,965 ± 0,027		0,835	0,676 ± 0,006
	0,066	0,015 ± 0,001		0,059	0,015 ± 0,000
	0,111	0,024 ± 0,000		0,110	0,023 ± 0,000
	0,206	0,044 ± 0,001		0,189	0,038 ± 0,000
	0,319	0,066 ± 0,002		0,314	0,060 ± 0,001
40	0,432	0,095 ± 0,002	50	0,432	0,095 ± 0,001
	0,506	0,115 ± 0,001		0,489	0,111 ± 0,001
	0,615	0,178 ± 0,001		0,599	0,166 ± 0,001
	0,753	0,351 ± 0,001		0,746	0,329 ± 0,000
	0,820	0,599 ± 0,003		0,809	0,540 ± 0,008
	0,045	0,010 ± 0,001		0,020	0,005 ± 0,000
	0,110	0,025 ± 0,000		0,110	0,024 ± 0,001
	0,175	0,036 ± 0,001		0,162	0,034 ± 0,000
	0,307	0,063 ± 0,001		0,294	0,062 ± 0,000
60	0,432	0,097 ± 0,001	70	0,432	0,093 ± 0,001
	0,473	0,105 ± 0,001		0,458	0,100 ± 0,001
	0,590	0,157 ± 0,001		0,587	0,157 ± 0,002
	0,740	0,320 ± 0,002		0,739	0,319 ± 0,002
	0,800	0,496 ± 0,013		0,795	0,461 ± 0,011

*Média e desvio padrão da triplicata.

Além disso, graficamente podem ser observadas curvas exponenciais fechadas (Figura 4.2.) que, de acordo com Brunauer et al. (1940), podem ser catalogadas como isothermas tipo III, características de produtos com alto conteúdo de açúcares. Um comportamento aparente foi observado por Prette et al. (2013), Villa-Vélez et al. (2012) e García-Pérez et al. (2008) para casca de jaca, casca de banana e casca de limão, respectivamente.

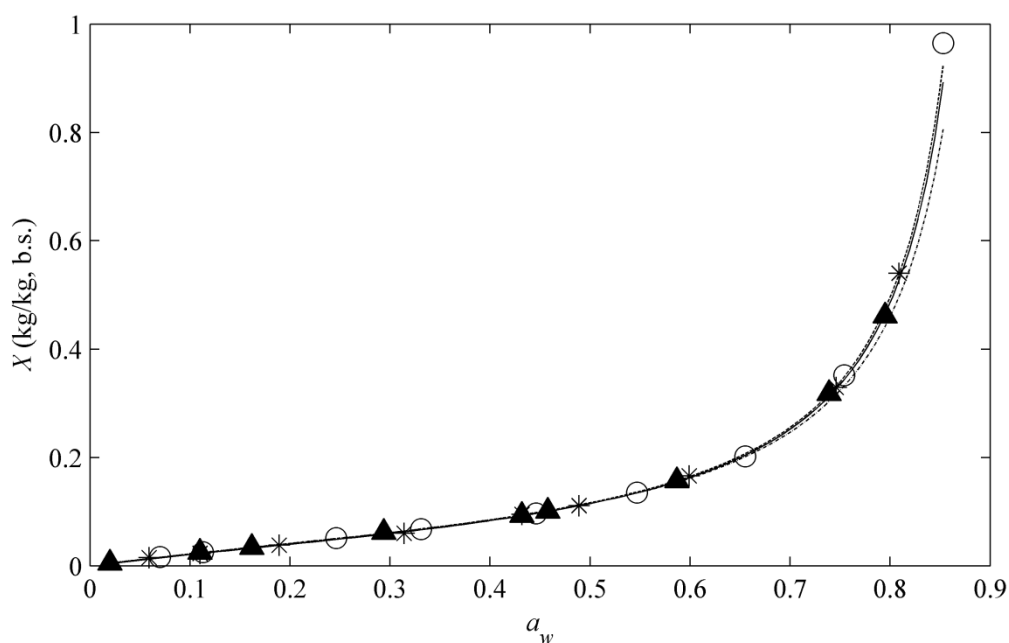


Figura 4.2. Isothermas de adsorção de casca de laranja nas temperaturas de 20 (○), 50 (*) e 70 °C (▲).

4.1.3. Cascas de manga

A Tabela 4.3 mostra os resultados experimentais das isothermas de dessorção e adsorção das cascas de manga, nas temperaturas de 20 – 44 °C e atividades de água de 0,056 até 0,873. Observa-se que o teor de umidade de equilíbrio variou de 0 – 0,507 kg/kg, b.s., para as isothermas de adsorção e, de 0 – 0,622 kg/kg, b.s., para as isothermas de dessorção, em toda a faixa de atividade de água estudada.

Para ambas as isothermas de adsorção e dessorção da casca de manga, a uma temperatura de 20 °C e $a_w = 0,873$, os teores máximos de umidade de equilíbrio obtidos foram de 0,507 e 0,622 kg/kg, b.s., respectivamente. Estes valores diminuem quando aumenta a temperatura a 44 °C e $a_w = 0,794$, os valores de umidade de equilíbrio foram de 0,183 e 0,203 kg/kg, b.s. para as isothermas de adsorção e dessorção, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído aos carboidratos (OJOKOH, 2007) e ao conteúdo de fibra (LARRAURI et al., 1996) presentes na casca de manga. A baixa temperatura, quando a pressão de saturação

do sistema é baixa, o produto pode ser capaz de absorver mais água (GOMEZ-CARRACEDO et al., 2010).

Tabela 4.3. Valores de atividade de água e umidade de equilíbrio de casca de manga.

T (°C)	a_w	X (kg/kg, b.s)	
		Adsorção	Dessorção
20	0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
	0,066	0,005 ± 0,000	0,007 ± 0,001
	0,118	0,011 ± 0,002	0,012 ± 0,001
	0,138	0,009 ± 0,000	0,015 ± 0,001
	0,249	0,023 ± 0,000	0,031 ± 0,001
	0,329	0,028 ± 0,001	0,045 ± 0,003
	0,547	0,087 ± 0,010	0,107 ± 0,005
	0,589	0,103 ± 0,012	0,134 ± 0,007
	0,752	0,196 ± 0,031	0,280 ± 0,025
	0,772	0,256 ± 0,040	0,304 ± 0,019
	0,820	0,344 ± 0,054	0,413 ± 0,026
	0,873	0,507 ± 0,046	0,622 ± 0,022
26	0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
	0,063	0,005 ± 0,000	0,006 ± 0,000
	0,114	0,007 ± 0,001	0,010 ± 0,001
	0,138	0,011 ± 0,000	0,013 ± 0,000
	0,234	0,020 ± 0,000	0,023 ± 0,000
	0,326	0,033 ± 0,001	0,040 ± 0,001
	0,534	0,064 ± 0,005	0,094 ± 0,005
	0,571	0,074 ± 0,006	0,112 ± 0,006
	0,739	0,151 ± 0,014	0,232 ± 0,016
	0,760	0,168 ± 0,015	0,260 ± 0,017
	0,810	0,226 ± 0,023	0,350 ± 0,030
0,851	0,333 ± 0,016	0,464 ± 0,016	
33	0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
	0,060	0,004 ± 0,000	0,004 ± 0,000
	0,109	0,006 ± 0,000	0,011 ± 0,001
	0,137	0,010 ± 0,001	0,009 ± 0,001
	0,220	0,017 ± 0,000	0,020 ± 0,000
	0,322	0,029 ± 0,001	0,028 ± 0,001
	0,519	0,054 ± 0,002	0,080 ± 0,003
	0,552	0,062 ± 0,001	0,091 ± 0,003
	0,725	0,125 ± 0,001	0,175 ± 0,003
	0,747	0,140 ± 0,003	0,230 ± 0,007
	0,800	0,190 ± 0,004	0,311 ± 0,007
0,828	0,251 ± 0,006	0,366 ± 0,009	
38	0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
	0,059	0,003 ± 0,001	0,004 ± 0,000
	0,106	0,007 ± 0,001	0,006 ± 0,001
	0,136	0,009 ± 0,001	0,011 ± 0,000
	0,210	0,014 ± 0,000	0,018 ± 0,000
	0,319	0,025 ± 0,000	0,033 ± 0,001

	0,510	0,055 ± 0,001	0,059 ± 0,003
	0,540	0,062 ± 0,001	0,067 ± 0,002
	0,715	0,136 ± 0,000	0,135 ± 0,003
	0,738	0,156 ± 0,001	0,152 ± 0,005
	0,793	0,189 ± 0,001	0,206 ± 0,004
	0,812	0,248 ± 0,003	0,256 ± 0,001
	0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
	0,056	0,003 ± 0,000	0,004 ± 0,000
	0,103	0,005 ± 0,000	0,006 ± 0,000
	0,135	0,008 ± 0,000	0,010 ± 0,000
	0,199	0,011 ± 0,000	0,015 ± 0,000
44	0,316	0,021 ± 0,000	0,029 ± 0,001
	0,499	0,043 ± 0,002	0,050 ± 0,003
	0,525	0,056 ± 0,003	0,056 ± 0,003
	0,704	0,107 ± 0,007	0,114 ± 0,008
	0,727	0,116 ± 0,008	0,128 ± 0,009
	0,784	0,177 ± 0,015	0,174 ± 0,013
	0,794	0,183 ± 0,007	0,203 ± 0,009

*Média e desvio padrão da triplicata.

Para explicar a relação entre a temperatura e o conteúdo de umidade de equilíbrio, alguns estudos indicam que a diminuição do teor de umidade deve-se ao aumento no estado energético das moléculas de água à temperatura elevada, aumentando as distâncias entre as moléculas, reduzindo suas forças de atração (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996; FLORES-ANDRADE et al., 2009). Agora outros estudos sugerem que o aumento de temperatura causa incorporação da água, o que reduz o número de sítios ativos e promove mudanças físicas ou químicas no material (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002; CANO-HIGUITA et al., 2015; SAMAPUNDO et al., 2007).

Os valores experimentais das isotermas de sorção de casca de manga mostraram uma tendência similar aos resultados relatados na literatura para produtos, tais como: isotermas de adsorção (0,013 – 0,447 kg/kg b.s.) e dessorção (0,013 – 0,469 kg/kg b.s.) de casca de caqui (TELIS et al., 2000), isotermas de dessorção de casca de jaca (0,003 – 0,151 kg/kg b.s.) (PRETTE et al., 2013) e isotermas de dessorção de casca de banana (0,006 – 0,532 kg/kg b.s.) (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

4.2. Modelagem matemática das isotermas de sorção

Para todas as isotermas de sorção dos três co-produtos agroindustriais, foram testados modelos teóricos e empíricos com a finalidade de avaliar o comportamento dos modelos frente aos valores experimentais.

4.2.1. Sementes de maracujá

Para as sementes de maracujá, foram testados os modelos GAB, Halsey, Henderson e Oswin, como mostrado na Tabela 4.4. Nesta, foi observado que o modelo de Henderson apresentou a melhor validação estatística, com R^2_{adj} de 0,969, e valores de MRE menor que 10%, mostrando a melhor avaliação no ajuste dos valores calculados frente aos experimentais, como observado na Figura 4.1.

Tabela 4.4. Resultados da modelagem das isotermas de adsorção de sementes de maracujá.

Modelo	Parâmetros	Intervalos de confiança (95 %)	R^2_{adj}	MRE (%)
GAB	$X_m = 2,438 \times 10^{-2}$ kg/kg (b.s)	$1,968 \times 10^{-2}, 2,908 \times 10^{-2}$	0,966	10,3
	$C_0 = 0,264$	-1,133, 1,661		
	$K_0 = 0,601$	-0,696, 1,898		
	$H_m = 53,266$ kJ/mol	34,391, 72,140		
	$H_n = 43,272$ kJ/mol	38,011, 48,532		
Halsey	$a = 1,393$	-0,273, 3,058	0,936	14,9
	$b = -2,654 \times 10^{-2}$ 1/K	$-3,254 \times 10^{-2}, -2,053 \times 10^{-2}$		
	$c = 1,827$	1,637, 2,017		
Henderson	$a = 27,315$ 1/K	9,517, 45,114	0,970	8,2
	$b = -282,33$ K	-287,32, -277,35		
	$c = 2,007$	1,851, 2,162		
Oswin	$a = 0,146$	0,130, 0,162	0,967	9,5
	$b = -3,731 \times 10^{-4}$ 1/K	$-4,230 \times 10^{-4}, -3,231 \times 10^{-4}$		
	$c = 2,701$	2,491, 2,910		

A análise estatística para o modelo de Henderson (Figura 4.3) apresentou resíduos absolutos menores que $6,1 \times 10^{-3}$ kg/kg, b.s., com 80,6% dos valores abaixo de $3,0 \times 10^{-3}$ kg/kg b.s. De acordo com o teste “Lilliefors”, os residuais exibiram comportamento de desvio normal ($p > 0,05$), mostrando que o ajuste pelo modelo Henderson foi adequado. De acordo com Rizvi (2005), a seção linear de $\ln [-\ln (1-a_w)]$ versus X para a equação de Henderson original foi relatada para dar origem a "isotermas localizadas", devido a que não proporciona necessariamente uma informação exata sobre o estado físico da água, como era de pensar. A equação de Henderson foi aplicada a sementes e grãos, mas quando comparado com o modelo de GAB e outros modelos empíricos, a sua aplicabilidade foi menos versátil (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007). Não obstante, em termos de especificidade, o modelo de Henderson é mais vantajoso, devido à sua adequação para representar toda a isoterma de absorção às diferentes temperaturas, baixos conteúdos de umidade e atividades de água.

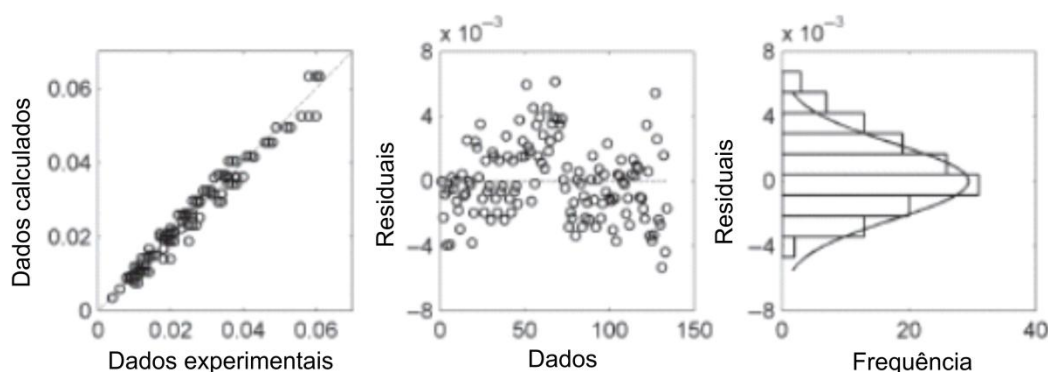


Figura 4.3. Análise de residuais dos valores calculados vs. experimentais para o modelo de Henderson.

4.2.2. Cascas de laranja

Para as cascas de laranja, o modelo teórico de GAB (Tabela 4.5) mostrou o melhor ajuste estatístico ($R^2 = 0,996$ e $RMSE = 0,011$), sendo que os demais modelos não mostraram nenhum ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4.5. Resultados da modelagem das isotermas de adsorção de casca de laranja através do modelo GAB.

X_m (kg/kg, b.s)	Parâmetros				R^2	RMSE
	C_0	K_0	H_m (kJ/mol)	H_n (kJ/mol)		
$6,602 \times 10^{-2}$	5,879	195,700	55,411	56,844	0,996	0,011
Intervalos de confiança (95%)						
$6,369 \times 10^{-2}$	-3,277	190,340	51,248	56,781		
$6,835 \times 10^{-2}$	15,036	201,070	59,576	56,907		

Na Tabela 4.5, o valor da umidade de equilíbrio da monocamada fornece informação sobre a quantidade de água que é fortemente adsorvida em locais ativos da superfície do material, a qual está relacionada com a estabilidade dos alimentos. Os resultados mostraram um X_m de $6,6 \times 10^{-2}$ kg/kg, b.s., apresentando valores comparáveis a produtos, tais como, casca de banana $3,8 \times 10^{-2}$ kg/kg, b.s., (VILLA-VÉLEZ et al., 2012), casca de jaca $3,5 \times 10^{-2}$ kg/kg, b.s. (PRETTE et al., 2013) e casca de limão desde $4,9 \times 10^{-2}$ até kg/kg $6,4 \times 10^{-2}$, b.s. (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008).

Assim, neste estudo o parâmetro X_m foi constante para todas as temperaturas, representando o teor mínimo de água que preenche os locais hidrofílicos sobre a superfície do material. Segundo Mrad et al. (2012) proporcionando informação sobre a estabilidade física e

química de produtos desidratados, no que diz respeito à oxidação lipídica, atividade enzimática, escurecimento não enzimático, conservação das características estruturais, etc.

Além disso, os valores de C e K calculados através dos parâmetros da Tabela 4.5 pelo modelo de GAB (Eq. (3.1)) aumentaram à medida que aumenta a temperatura, tal como mostrado na Tabela 4.6. Os valores para a constante K foram próximos à unidade, indicando a existência de uma diferença na entalpia livre das moléculas de sorbato no líquido puro e as da segunda etapa de sorção, uma camada acima da monocamada (EIM et al., 2011; GABAS et al., 2007; MULET et al., 2002).

Tabela 4.6. Valores calculados dos parâmetros C e K do modelo de GAB para as isotermas de adsorção de cascas de laranja.

T (°C)	C (---)	K (---)	$RMSE$
20	3,266	1,087	0,092
30	3,330	1,088	0,066
40	3,391	1,089	0,050
50	3,449	1,090	0,046
60	3,505	1,091	0,038
70	3,558	1,092	0,058

--- Adimensional.

Por outro lado, o calor de sorção da monocamada (H_m) para as cascas de laranja foi de 55,41 kJ/mol (tomando como referência o calor de vaporização da água pura (λ) de 44,2 até 42,0 kJ/mol, correspondente à faixa de temperatura de 20 – 70 °C). A grandeza deste valor foi comparável ao encontrado por outros autores: 70,90 kJ/mol para casca de jaca (PRETTE et al., 2013); 35,56 kJ/mol para casca de banana (VILLA-VÉLEZ et al., 2012); e 43,0 kJ/mol para casca de limão (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008). Já para o calor de sorção da multicamada (H_n) foi encontrado um valor de 56,84 kJ/mol. Em geral, os valores de H_m e H_n foram muitos próximos, o qual é consistente com a literatura, que sugere que o estado das moléculas do adsorbato na segunda camada e subsequente deve ser igual, mas com diferenças em relação ao estado líquido da água (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002). A relação entre H_m e H_n foi negativa, indicando uma forte interação endotérmica do vapor de água nos sítios primários de sorção na superfície da casca de laranja (RIZVI, 2005).

4.2.3. Cascas de manga

A Tabela 4.7 mostra os resultados estatísticos da modelagem das isotermas de adsorção e dessorção de casca de manga usando os modelos de GAB, BET, Halsey, Iglesias & Chirife e Oswin. Observa-se que os resultados estatísticos dos modelos teóricos e empíricos para $R^2_{adj} > 0,978$ e $RMSE < 0,018$ mostraram um bom ajuste entre os valores calculados e experimentais para todos os modelos.

Tabela 4.7. Valores dos parâmetros dos modelos e das análise estatística das isotermas de sorção de casca de manga.

Modelo	Tipo de isoterma	Parâmetro	Valor	Intervalos de confiança (95%)	R^2_{adj}	RMSE
GAB	Adsorção	X_m (kg/kg, b.s)	$2,940 \times 10^5$	$2,940 \times 10^5 - 2,940 \times 10^5$	0,987	0,011
		C_0 (-)	$1,059 \times 10^{-5}$	$7,685 \times 10^{-6} - 1,351 \times 10^{-5}$		
		K_0 (-)	13,069	12,394 – 13,744		
		H_m (kJ/mol)	40,209	40,209 – 40,209		
		H_n (kJ/mol)	50,808	50,808 – 50,808		
	Dessorção	X_m (kg/kg, b.s)	$1,114 \times 10^4$	$1,114 \times 10^4 - 1,114 \times 10^4$	0,989	0,013
		C_0 (-)	$4,077 \times 10^{-7}$	$3,474 \times 10^{-7} - 4,680 \times 10^{-7}$		
		K_0 (-)	36,862	36,862 – 36,862		
		H_m (kJ/mol)	60,167	60,167 – 60,167		
		H_n (kJ/mol)	53,468	53,468 – 53,468		
BET	Adsorção	X_m (kg/kg, b.s)	$5,712 \times 10^{-2}$	$5,465 \times 10^{-2} - 5,959 \times 10^{-2}$	0,966	0,018
		C (-)	$2,559 \times 10^{-6}$	$2,099 \times 10^{-6} - 3,018 \times 10^{-6}$		
		H_m (kJ/mol)	19,604	19,604 – 19,604		
		H_n (kJ/mol)	-12,663	-12,663 – -12,663		
	Dessorção	X_m (kg/kg, b.s)	$8,519 \times 10^{-2}$	$8,519 \times 10^{-2} - 8,519 \times 10^{-2}$	0,993	0,010
		C (-)	$2,660 \times 10^{-10}$	$2,532 \times 10^{-10} - 2,788 \times 10^{-10}$		
		H_m (kJ/mol)	30,723	30,723 – 30,723		
		H_n (kJ/mol)	-23,784	-23,784 – -23,784		
Halsey	Adsorção	a (-)	0,858	0,271 – 1,445	0,984	0,012
		b (1/K)	$-1,156 \times 10^{-2}$	$-1,359 \times 10^{-2} - -9,537 \times 10^{-3}$		
		c (-)	0,776	0,747 – 0,805		
	Dessorção	a (-)	3,384	2,767 – 4,002		
		b (1/K)	$-1,947 \times 10^{-2}$	$-2,159 \times 10^{-2} - -1,735 \times 10^{-2}$		
		c (-)	0,818	0,791 – 0,846		
Iglesias & Chirife	Adsorção	a (-)	0,295	0,267 – 0,322	0,978	0,015
		b (1/K)	$-7,882 \times 10^{-4}$	$-8,806 \times 10^{-4} - -6,958 \times 10^{-4}$		
		c (kg/kg, b.s)	$-6,506 \times 10^{-4}$	$-1,751 \times 10^{-3} - 6,052 \times 10^{-3}$		
	Dessorção	a (-)	0,613	0,593 – 0,633		
		b (1/K)	$-1,780 \times 10^{-3}$	$-1,847 \times 10^{-3} - -1,713 \times 10^{-3}$		
		c (kg/kg, b.s)	$6,491 \times 10^{-4}$	$-1,093 \times 10^{-3} - 2,391 \times 10^{-3}$		
Oswin	Adsorção	a (-)	0,294	0,258 – 0,331	0,977	0,015
		b (1/K)	$-7,855 \times 10^{-4}$	$-9,011 \times 10^{-4} - -6,699 \times 10^{-4}$		

	c (kg/kg, b.s)	1,008	0,974 – 1,041		
	a (-)	0,624	0,594 – 0,654		
Dessorção	b (1/K)	$-1,813 \times 10^{-3}$	$-1,909 \times 10^{-3} - -1,719 \times 10^{-3}$	0,995	0,009
	c (-)	1,011	0,992 – 1,028		

Em termos gerais, todos os modelos podem ser utilizados para descrever o comportamento da unidade de equilíbrio na faixa de atividades de água e temperaturas estudadas. Entre todos os modelos de ajuste, o modelo teórico de GAB foi selecionado devido aos seus parâmetros, os quais representam quantidades termodinâmicas de sorção de água da monocamada e multicamada, H_m e H_n , respectivamente. Além disso, a avaliação estatística de R^2_{adj} e $RMSE$ indicou um bom ajuste dos dados experimentais com os parâmetros do modelo, e uma proximidade entre os dados calculados e experimentais, como confirmado nas análises de residuais e de distribuição normal, Figura 4.4.

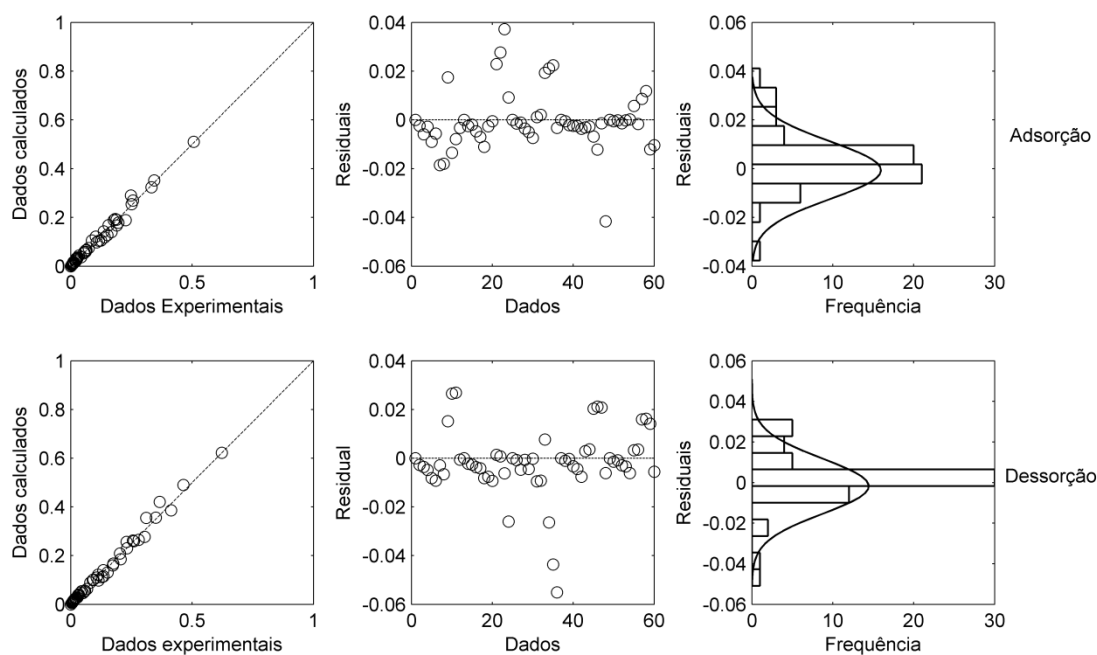


Figura 4.4. Análises de residuais entre os dados experimentais e calculados pelo modelo de GAB, das isotermas de sorção de casca de manga.

No modelo de GAB, o parâmetro X_m foi constante para todas as temperaturas. Os valores das constantes C e K calculados com os parâmetros da Tabela 4.7 pelo modelo de GAB são mostrados na Tabela 4.8. Para a casca da manga, os valores da constante K foram menores que a unidade indicando no mesmo caso da casca de laranja, a existência de uma diferença na entalpia livre das moléculas de sorbato no líquido puro e aqueles na segunda fase

de adsorção, uma camada acima da monocamada (EIM et al., 2011; GABAS et al., 2007; MULET et al., 2002). Cabe ressaltar que, em todos os casos, os valores de C e K diminuem gradualmente com o aumento da temperatura, o que está em conformidade com a relação de Arrhenius, para descrever a dependência dos parâmetros com a temperatura. Os valores estimados da relação $(H_m - H_n)$ foram negativos para a isotérmica de adsorção e positivo para as isotermas de dessorção, indicando reações endotérmicas e exotérmicas, com sítios de sorção primários na casca de manga seca e fresca, respectivamente. Por outro lado, os valores da relação $(\lambda - H_n)$ foram menores e positivos, sendo coerente com o mencionado na literatura (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). Estes valores, quando incorporados ao calor de condensação, fornece uma estimativa do calor necessário de sorção de uma monocamada. De acordo com Iglesias e Chirife (1976), o parâmetro C e o conteúdo de água da monocamada X_m são substancialmente dependentes da temperatura e um mínimo erro no seu cálculo resulta em diferenças significativas no valor da entalpia de sorção.

Tabela 4.8. Valores calculados dos parâmetros C e K do modelo de GAB para as isotermas de sorção das cascas de manga.

T (°C)	C		K	
	Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
20	1.370×10^{-7}	6.368×10^{-6}	0.864	0.818
26	1.495×10^{-7}	6.026×10^{-6}	0.823	0.796
33	1.648×10^{-7}	5.666×10^{-6}	0.779	0.772
38	1.762×10^{-7}	5.432×10^{-6}	0.749	0.756
44	1.904×10^{-7}	5.172×10^{-6}	0.718	0.738

4.3. Fenômeno de histerese a partir das isotermas de casca de manga

A comparação entre as isotermas de adsorção e dessorção das cascas de manga nas temperaturas de 20 – 44 °C são mostradas nas Figuras 4.5 – 4.9.

Ambas isotermas descrevem curvas tipo III (BRUNAUER et al., 1940), características de produtos com alto conteúdo de açúcares e de adsorventes de pequenas quantidades de água a baixas atividades de água. As baixas atividades de água, a água pode ser adsorvida só na superfície cristalina do açúcar, proteínas e polissacarídeos, nos sítios hidroxílicos (–OH) (LABUZA; KAAANANE; CHEN, 1985). Assim, o fenômeno de histerese foi mostrado usando a umidade de equilíbrio calculada a partir do modelo de GAB, sendo observado que a uma atividade de água constante, a umidade de equilíbrio foi maior para a curva de dessorção,

comparada à curva de adsorção. Este comportamento foi relatado para pimentas vermelhas (KALEEMULLAH; KAILAPPAN, 2004), pimentas esmagadas (ARSLAN; TOGRUL, 2005), cascas e folhas de laranja (BEJAR; MIHOUBI; KECHAOU, 2012) e banana (YAN; SOUSA-GALLAGHER; OLIVEIRA, 2008). A histerese foi observada ao longo de toda a faixa de atividade de água estudada, diminuindo quando aumenta a temperatura.

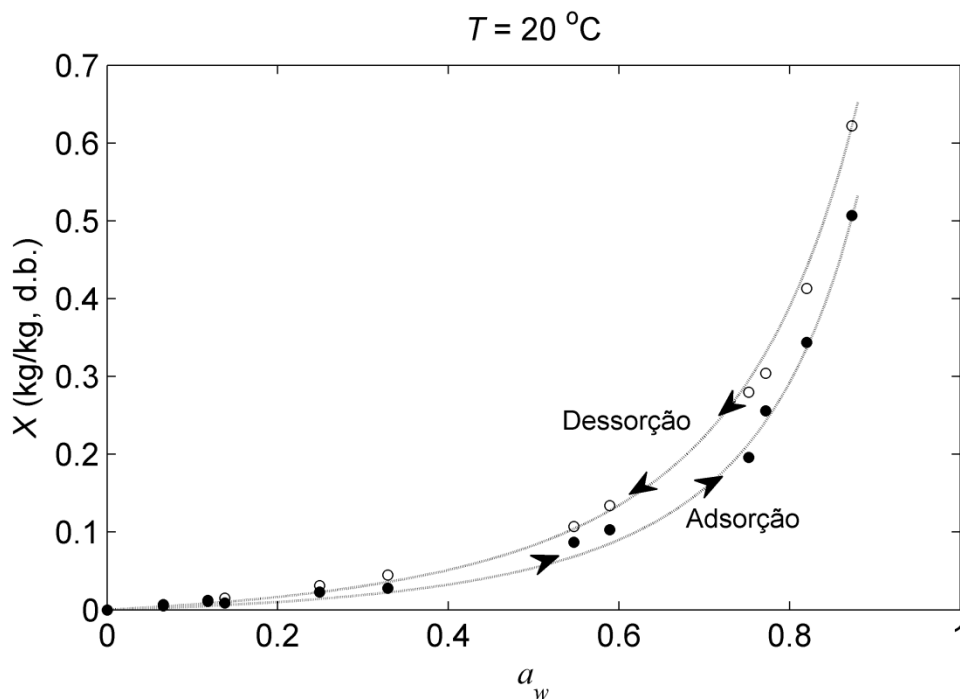


Figura 4.5. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 20 °C.

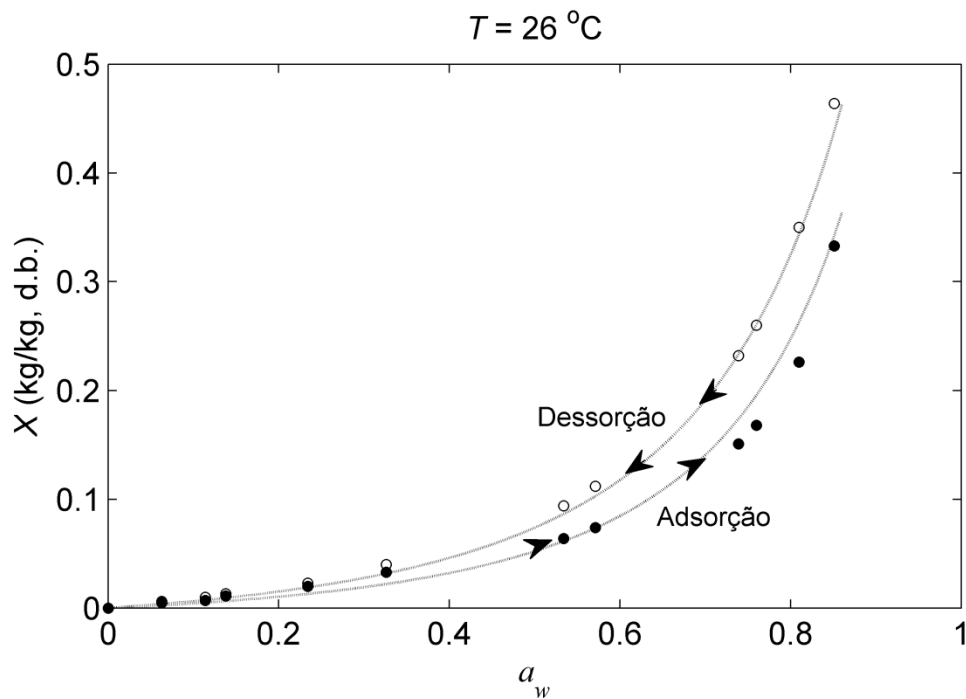


Figura 4.6. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de $26\text{ }^{\circ}\text{C}$.

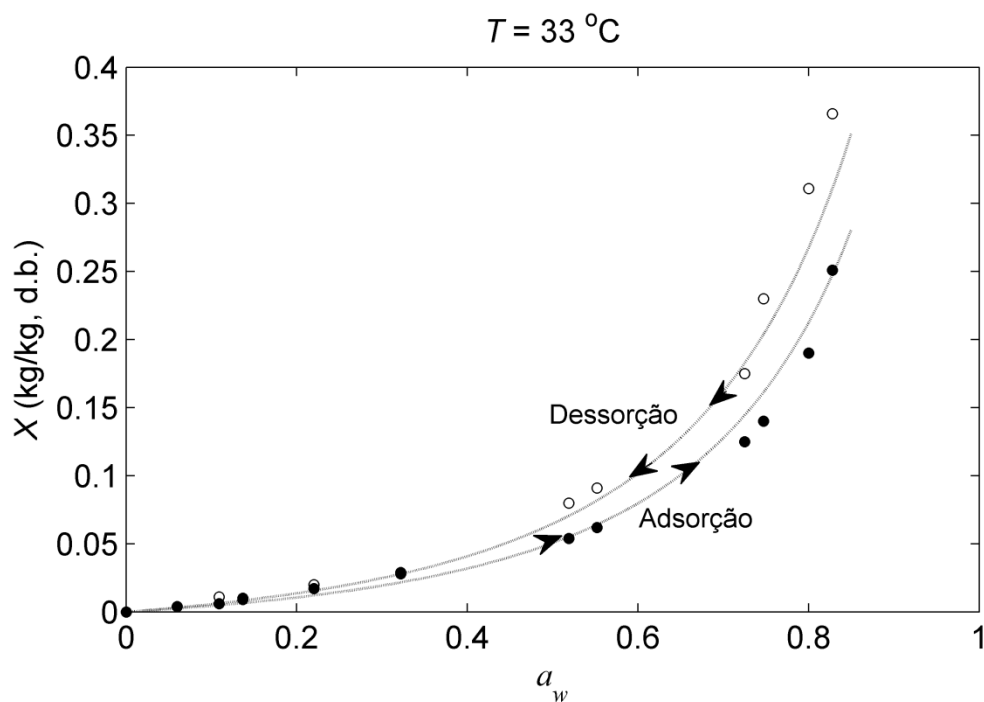


Figura 4.7. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de $33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

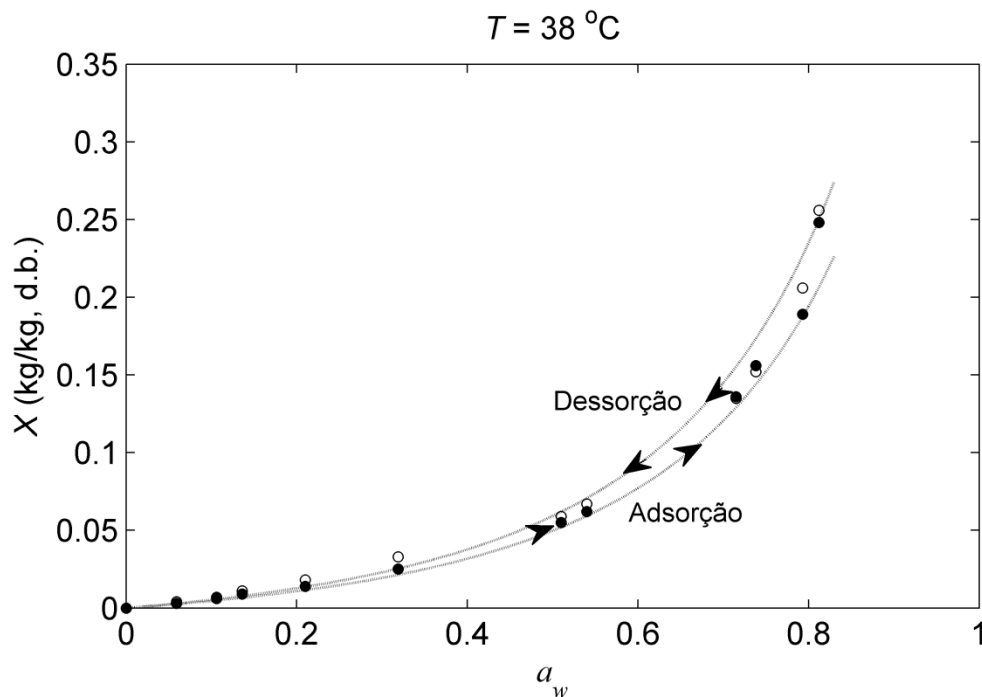


Figura 4.8. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 38 °C.

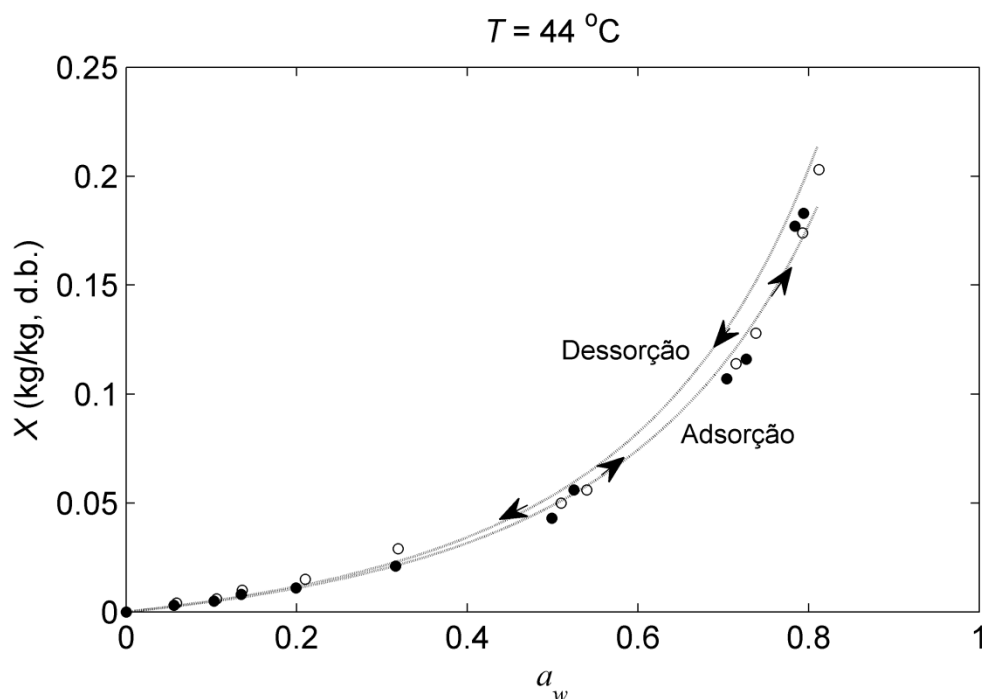


Figura 4.9. Fenômeno de histerese descrito entre as isotermas de sorção de casca de manga à temperatura de 44 °C.

Como é conhecido, o fenômeno da histerese é afetado pela temperatura, propriedades do material, métodos de equilíbrio e estrutura do material (YAN; SOUSA-GALLAGHER;

OLIVEIRA, 2008). Neste estudo, foram encontrados valores de histerese na faixa de a_w de 0,550 até 0,800 às temperaturas de 20 e 26 °C, sendo que estes valores diminuem na faixa de a_w de 0,600 até 0,750 à temperatura de 33 °C e, na faixa de a_w de 0,650 até 0,700 às temperaturas de 38 e 44 °C.

O fenômeno da histerese foi inferior a 44 °C do que a 20 °C, devido provavelmente a um aumento da elasticidade da parede capilar e a uma maior capacidade para formar ligações de hidrogénio entre a proteína/carboidrato e a água, na estrutura da casca da manga. Estas observações foram reportadas por Al Hodali (1997) considerando um poro incrustado ao redor de um pequeno capilar de estrutura rígida. Durante a adsorção, o capilar começa a encher-se, como resultado do aumento da atividade da água, enquanto que a do poro está ainda vazio. Quando a pressão parcial do vapor de ar torna-se maior do que a pressão de vapor do líquido no capilar, a umidade irá passar para dentro do poro. Na dessorção do poro é preenchido inicialmente com fluido saturado. Este líquido pode escapar apenas quando a pressão do ar circundante torna-se menor do que a pressão de vapor do líquido no interior do capilar.

5. Conclusões

Foram determinadas as isotermas de sorção de sementes de maracujá, cascas de laranja e cascas de manga em função da atividade de água e temperatura, através do método gravimétrico estático, onde seus os resultados experimentais mostraram dados interessantes que podem ser empregados na indústria de alimentos, especificamente na área de secagem.

Nos dados experimentais das isotermas de sorção dos três co-produtos, foi possível observar isotermas do tipo III, que são características de materiais com alto conteúdo de açúcares, amido e água a baixos níveis de atividade de água.

O modelo teórico de GAB e o modelo empírico de Henderson foram os que melhores resultados apresentaram na modelagem e simulação das isotermas de sorção das cascas de laranja e manga e das sementes de maracujá, respectivamente.

Para as isotermas, que apresentaram como melhor ajuste o modelo de GAB, foi possível não só determinar o estado energético das interações intermoleculares entre a água do material com o sistema, mas também elucidar os tipos de reações que podem ocorrer no material.

O fenômeno de histerese nas cascas de manga mostrou uma diferença significativa entre as isotermas de adsorção e as isotermas de dessorção a diferentes níveis de temperatura e atividade de água.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Com os trabalhos realizados para determinar o conteúdo de umidade de equilíbrio nos três resíduos agrícolas, como função da temperatura e da atividade de água, espera-se para dar continuidade aos trabalhos e construir uma base de dados disponível para toda a comunidade científica e da indústria.

Além disso, sugere-se aprofundar nos estudos para determinar as propriedades termodinâmicas integrais e diferenciais (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) em função da atividade de água para uma faixa ampla de temperatura. Para tornar isto possível, modelos teóricos e empíricos descritos na literatura podem ser modificados, de acordo com a função de estudo, através dos softwares de modelagem computacionais atuais.

Adquirir um sistema de adsorção de gases BET, a fim de determinar isotermas de sorção em estado transitório e com menores tempos de análise, além de permitir calcular a dimensão fractal da estrutura e a porosidade dos materiais estudados.

7. Referências

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

AJILA, C. M.; BHAT, S. G.; PRASADA RAO, U. J. S. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. **Food Chemistry**, Reading, v. 102, p. 1006-1011, 2007.

AL HODALI, R. **Numerical simulation of an agricultural foodstuffs drying unit using solar energy and adsorption process**. 1997. Thesis (PhD). Belgium: Université Libre de Bruxelles.

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.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders part1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 61, p. 297-307, 2004.

ALBUQUERQUE, C. Agro-resíduo. São Paulo: USP online. 2009.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 16 ed. Gaithersburg, USA: Association of Analytical Chemists International AOAC, 1997.

ARAÚJO, G. C.; WANG, D. I. C. Production of biomass from enzymatic hydrolysate of agricultural waste. **Journal of Fermentation and Technology**, Nagoya, v. 58, p. 399-401, 1980.

ARSLAN, N.; TOGRUL, H. Moisture content isotherms for crushed chillies. **Biosystems Engineering**, v. 90, n. 1, p. 47-61, 2005.

ARVANITOYANNIS, I. S. **Waste management for the food industries**. 1 ed. Boston: Academic Press, 2008. 400-750 p.

- 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.
- 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.
- BEERH, O. P.; RAGHURAMAIAH, B.; KRISHNAMURTHY, G. V.; GIRIDHAR, N. Utilization of mango waste: recovery of juice from waste pulp and peel. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v. 13, p. 138-141, 1976.
- BEJAR, A. K.; MIHOUBI, N. N.; KECHAOU, N. Moisture sorption isotherms - Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. **Food Chem.**, Reading, v. 132, p. 1728-1735, 2012.
- 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.
- 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.
- BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 30, p. 405-415, 1996.
- 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.
- BONE, D. Water activity in intermediate moisture foods. **Food Technology**, Chicago, v. 27, p. 71, 1973.

- 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. 319-327, 1978.
- 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. 1723-1732, 1940.
- 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.
- CARVALHO, C. R. L.; ROSSETTO, C. J.; MANTOVANI, D. M. B.; MORGANO, M. A.; CASTRO, J. V.; BARTOLETTO, N. Avaliação de cultivares de mangueira selecionadas pelo Instituto Agrônômico de Campinas comparadas a outras de importância comercial. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 2, p. 264-271, 2004.
- 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.

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.

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.

DOIJODE, S. D. **Seed Storage of Horticultural Crops**. 1 ed. New York: Food Products Press, 2001. -357 p.

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.

EIM, V. S.; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. **International Journal of Food Engineering**, Melbourne, v. 7, n. 3, p. 1-18, 2011.

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

FERRO-FONTÁN, C.; BENMERGUI, E. A.; CHIRIFE, J. The prediction of water activity of aqueous solutions with intermediate moisture foods. III. a_w prediction in multicomponent strong electrolyte aqueous solutions. **Journal of Food Technology**, London, v. 15, p. 47-58, 1980.

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

- FETT, H. M. Water activity determination in foods in the range of 0.80 to 0.99. **Journal of Food Science**, Chicado, v. 38, p. 1097-1098, 1973.
- FLORES-ANDRADE, E.; BERISTATIN, C. I.; VERNON-CARTER, E. J.; GUTIÉRREZ, G. F.; AZUARA, E. Entahlpy-entropy compensation and water transfer mechanism in osmotically dehydrated agar gel. **Drying Technology**, v. 27, p. 999-1009, 2009.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 679-686, 2012.
- GABAS, A. L.; TELIS, V. R. N.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS-ROMERO, J. effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamics properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 82, p. 246-252, 2007.
- 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.
- GAL, S. The need for, and practical practical applications of sorption data. In: JOWITT, R. ed. **Physical properties of foods**. New York: Applied Science, 1983. 13-25 p.
- GARAU, M. C.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1014-1024, 2007.
- 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.
- GARCÍA-PÉREZ, J. V.; CÁRCEL, J. A.; CLEMENTE, G.; MULET, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **LWT**, Zurich, v. 41, p. 18-25, 2008.
- GHANEM, N.; MIHOUBI, D.; KECHAOU, N.; MIHOUBI, N. B. Microwave dehydration of three citrus peel cultivars: effect on water ad oil retention capacities, color, shrinkage and total phenols content. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 167-177, 2012.

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

GOMEZ-CARRACEDO, A.; MARTINEZ-PACHECO, R.; CONCHEIRO, A.; GOMEZ-AMOZA, J. L. Modelling of porosity and waterfronts in cellulosic pellets for understanding drug release behavior. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 388, p. 188-195, 2010.

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

GROHMANN, K.; CAMERON, R. G.; BUSLIG, B. S. Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute hydrolysis. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 54, p. 129-141, 2005.

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.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemical Physics**, Chicago, v. 16, p. 931-937, 1948.

HEISS, R. **Halbarkeit und sorptionsverhalten wasserarmer lebensmittel**. Berlin: Springer-Verlag, 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.

HON, D. N.-S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 3-50 p.

IBGE. **Produção agrícola municipal**. Brasília: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2015. 1-90 p.

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.

KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Moisture sorption of red chillies. **Biosystems Engineering**, v. 88, n. 1, p. 95-104, 2004.

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.

KARTIKA, I. A.; YULIANI, S.; KAILAKU, S. I.; RIGAL, L. Moisture sorption behaviour of jatropha seeds (*jatropha curvas*) as a source of vegetable oil biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, Aberdeen, v. 36, p. 226-233, 2012.

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.

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

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. 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 dehydrates foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 385-389, 1985.

LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; BORROTO, B.; SAURA-CALIXTO, F. Mango peels as a new tropical fibre: preparation and characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, p. 729-733, 1996.

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.

LEWICKI, P. P.; BUSK, G. C.; PETERSON, P. L.; LABUZA, T. P. Determination of factors controlling accurate measurement of a_w by the vapor pressure manometric technique. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 43, p. 244-246, 1978.

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

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M. T.; MANHÃES, L. R. T.; SABAA-SRUR, A. U. O. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica L.*) cv. Tommy Atkins. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 32, p. 1206-1210, 2010.

- MJAD, K. M.; KARPARVARDARD, S. H.; FARAHNAKY, A.; JAFARPOUR, H. Thermodynamic properties of water sorption of grape seed: temperature effect of sorption and thermodynamic characteristics. **Food Biophysics**, New York, v. 7, p. 1-11, 2012.
- 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.
- MRAD, N. D.; BONAZZI, C.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 111, p. 403-411, 2012.
- MULET, A.; GARCÍA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCÍA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchela esculenta*). **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 53, p. 75-81, 2002.
- 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.
- OJOKOH, A. O. Effect of fermentation on the chemical composition of mango (*Mangifera indica* R) peels. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 16, p. 1979-1981, 2007.
- 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.
- PRADO, M. M.; SARTORI, D. J. M. Moisture desorption isotherms of seeds having mucilage coating. **Biosystems Engineering**, Herts, v. 103, p. 187-197, 2009.
- PRETTE, A. P.; ALMEIDA, F. A. C.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; TELIS-ROMERO, J. Thermodynamic properties of water sorption of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) as a function of moisture content. **Food Science Technology, Campinas**, Campinas, v. 33, n. 1, p. 199-208, 2013.

RAEISSI, S.; DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; PETERS, C. J.; BRIGNOLE, E. A. Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 45, p. 306-313, 2008.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposal for the residues recovery: orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 606-614, 2012.

RIVAS, B.; TORRADO, A.; TORRES, P.; CONVERTI, A.; DOMINGUÉX, J. M. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Genoa, v. 56, n. 7, p. 2380-2387, 2008.

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.

ROSA, D. P.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; TELIS-ROMERO, J. Study of the enthalpy-entropy mechanism from water sorption of orange seeds (*C. sinensis* cv. *Brazilian*) for the use of agro-industrial residues as a possible source of vegetable oil production. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 32, p. 1-7, 2012.

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.

SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; DE MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J. M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 79, p. 168-175, 2007.

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.

- 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.
- SMITH, S. E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of American Chemical Society**, Chicago, v. 69, p. 646, 1947.
- 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.
- TAYLOR, A. A. Determination of moisture equilibria in dehydrated foods. **Food Technology**, Chicago, v. 15, p. 536-540, 1961.
- TEIXEIRA, J. C. Utilização da polpa cítrica na alimentação de bovinos leiteiros. Parte I. **Milkbizz Tecnologia**, São Paulo, v. 1, n. 3, p. 25-28, 2014.
- 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.
- TENG, Y. T. Storage of passionfruit (*Passiflora edulis* forma *flavicarpa*) seeds. **Malaysian Agril**, v. 51, p. 118-123, 1977.
- 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. 19-31, 2001.
- TOLEDO, R. T. **Fundamentals of food process engineering**. New York: Van Nostrand Reinhold Pub, 1991. 1-602 p.
- 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.
- VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H. A.; BON, J.; TELIS-ROMERO, J. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**, Melbourne, v. 8, n. 1, p. 1-21, 2012.
- VOS, P. T.; LABUZA, T. P. Technique for measurement of water activity in the high a_w range. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Freising, v. 22, p. 326-327, 1974.
- YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; OLIVEIRA, F. A. R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 86, p. 342-348, 2008.