



Universidade Estadual Paulista

Câmpus de São José do Rio Preto

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

APLICAÇÕES DE SECAGEM PARA O APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA BANANA, VISANDO SUA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA

Aluno:

Harvey Alexander Villa Vélez

Orientador:

Prof. Dr. Javier Telis Romero

Co-Orientadores:

Prof. Dr. Vanildo Luiz Del Bianchi

Prof. Dr. Henry Alexander Váquiro Herrera

HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ

Aplicações de secagem para o aproveitamento de resíduos da banana, visando sua aplicação na indústria

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, área de concentração: Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Javier Telis Romero

Professor Associado

UNESP – São José do Rio Preto

Orientador

Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

Professora Titular

UNICAMP

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho

Professor Titular

UNESP – São José do Rio Preto

Villa Vélez, Harvey Alexander.

Aplicações de secagem para o aproveitamento de resíduos da banana, visando sua aplicação na indústria / Harvey Alexander Villa Vélez. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2011.

88 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Javier Telis Romero

Co-orientador : Vanildo Luiz Del Bianchi

Co-orientador : Henry Alexander Váquiro Herrera

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Alimentos – Desidratação. 3. Banana – Secagem. 4. Alimentos - Indústria. I. Telis Romero, Javier. II. Del Bianchi, Vanildo Luiz. III. Váquiro Herrera, Henry Alexander. IV. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. V. Título.

CDU – 634.773:66.093.48

Dedico este trabalho para minha mãe Rubiela e meu irmão Stiven em Colômbia, que são minha inspiração para continuar com meu projeto de vida e também meu apoio nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos na minha vida, saúde, estudo e amor.

A meus dois Anjos Gustavo Villa e Gabriel Vélez, sei que sempre me acompanham em todo momento, sinto muita saudade de vocês.

A minha querida mãe Rubiela Vélez Diaz e meu irmão Stiven Alejandro Villa Vélez, pelo amor e ajuda incondicional e por serem minha inspiração para continuar dia a dia com meus estudos.

À família Vélez, pelo apoio, amor, paciência e compreensão, amo vocês.

À família Brunhara Batista, pelo apoio nos momentos mais difíceis e por me brindar grandes momentos felizes.

Aos meus amigos Lina, Rodiak, Cinthya, Camilo, Angelica, Victor, Rafael, Larrisa Carrion, Larissa Pepe, Tatiane, Luiz, Felipe Garcia, Felipe Ravazzi, Guille, Rigorberto, Johan, Lina, Pacho, Victor Formoso, Julianne, Fabia, Paulo, a lista é grande sempre tenho vocês presentes por toda sua ajuda e por compartilhar grandes momentos especiais comigo.

Aos técnicos, Luiz, Newton, Gilnaldo, Jessuino pelo apoio no projeto.

À meu orientador Javier Telis Romero, e co-orientadores Vanildo Luiz del Bianchi, Henry Alexander Vaquiro, pela assessoria, formação acadêmica e amizade.

À UNESP, ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, aos professores/as Vânia Regina Nicoletti, Humberto Crispin, José Francisco Lopes Filho, Maria Aparecida Mauro, João Claudio, Roger Darros, por suas contribuições durante as disciplinas de estudos e principalmente na etapa de qualificação.

À empresa Banatech, pelo fornecimento das matérias primas e seu aporte na pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, FAPESP, pelo financiamento do projeto através do processo 2009/03840-4.

Aos meus professores da Universidade de Antioquia, Medellín, Colômbia, pela grande formação que me brindarem durante minha graduação.

Em especial a Diana Cano Higueta, pela amizade, carinho, amor e aprendizagem de vida, que foi quem me ensinou ver a vida de outro jeito. Você sempre será minha PUCCA.

“Cada um de nós deve ser o herói de sua própria vida, mantendo constante sua pureza como constante deve ser sua sabedoria para apreciar os pequenos momentos da vida, onde surgem, sempre, os maiores.”

Steve Tesich.

RESUMO

A banana é a fruta com maior produção mundial, sendo plantada em quase todos os continentes. Devido à grande oferta de banana no mercado, é notável a existência de problemas com a geração de resíduos causados por desperdícios (fruta sobremadura) e material celulósico gerado no cultivar. O presente trabalho tem como objetivo principal a aplicação do processo de secagem para resíduos do cultivar da banana nanica (*Mussa spp. Haploide AAB*), visando seu possível aproveitamento na indústria. Resíduos de banana tipo *nanica* (casca, pedicelo, pedúnculo) e polpa foram caracterizados quimicamente, encontrando valores de cinza, umidade, matéria seca, proteína, lipídeos e carboidratos totais muito próximos à literatura. A relação entre o conteúdo de umidade e a atividade de água proporciona informações úteis para a armazenagem e processamento destes resíduos. Na pesquisa foram determinadas isotermas de desorção para casca, pedicelo e polpa de banana a seis temperaturas (20, 30, 40, 50, 60 e 70°C), na faixa de conteúdo de umidade entre 0,001-6,360 kg·kg⁻¹ e atividades de água entre 0,02-0,907. O modelo teórico de GAB foi empregado para a modelagem das isotermas de desorção. Foi proposta a segunda derivada da solução analítica da equação de Clausius-Clapeyron para calcular o calor isostérico de sorção, a entropia diferencial e, a energia livre de Gibbs, através do modelo de GAB quando o efeito da temperatura em equilíbrio higroscópico é considerado. Experimentos de secagem para casca de banana foram realizados em um secador de leito fixo, a três diferentes velocidades de ar (2,5, 1,5 e 1,0 m·s⁻¹), e quatro temperaturas (40, 50, 60 e 70°C). Os modelos de Peleg, Lewis, Henderson-Pabis e difusivo, foram empregados na modelagem das curvas de secagem. Na análise gráfica, encontrou-se que a velocidade de ar não influencia no tempo final secagem e, onde todos os ensaios mostraram que o produto encontra-se no período a taxa decrescente. Finalmente, foi realizada a hidrólise ácida da casca de banana seca empregando um planejamento experimental central composto com três variáveis independentes e duas respostas. No experimento, encontrou-se um incremento das respostas: sólidos solúveis e quantidade de açúcar redutor total após do processo. As variáveis independentes temperatura e quantidade de casca seca por 100 ml de ácido sulfúrico foram as que mais tiveram significância estatística sobre as duas respostas.

Palavras-chave: *Análise química, Banana nanica, Hidrólise ácida, Isotermas de sorção, Modelagem, Propriedades termodinâmicas, Resíduos agrícolas, Secagem.*

ABSTRACT

Banana is the most produced fruit in the world, being planted in every continent. Due to the large supply bananas in the market, the existence of problems with waste generation caused for overripe fruit and cellulosic material is noteworthy. The objective of this paper is the drying process implementation for banana waste, variety *nanica* (*Mussa spp. Haploid AAB*), for a possible application in the industry. Waste (peel, pedicel and peduncle) and pulp of banana *nanica* were characterized chemically, where values of ash, protein, fat, carbohydrates, and water were quantified, showing similar results with literature. The relationship between moisture content and water activity provides useful information for processing and storage of banana waste. The desorption isotherms of peel, pedicel and pulp of overripe bananas were determined at six different temperatures (20, 30, 40, 50, 60 and 70°C) over wide ranges of moisture content (0,001–6,360 kg kg⁻¹ d.b.) and water activity (0,02–0,907). The theoretical model of GAB was used for modeling the desorption isotherms. An analytical solution of the Clausius-Clapeyron equation was proposed to compute the isosteric heat of sorption, the differential entropy, and the Gibbs' free energy, by means of the GAB model when the effect of temperature on hygroscopic equilibrium is considered. Drying kinetics for peel banana in convective hot air forced equipment were determined, at three air velocities (2.5, 1.5 and 1.0 m·s⁻¹), and four temperatures (40, 50, 60 and 70 ° C). The models of Peleg, Lewis, Henderson-Pabis, and diffusive were used to the modeling of drying curves. In the graphical analysis, for all experiments, air velocity does not influence in the final time of drying, showed a decreasing rate period of drying. Finally, acid hydrolysis of dry peel banana was performed by using a central composite design experimental with three independent variables and two responses. In the experiment, the responses: increase of soluble solids and sugar reduced total were determined after of each procedure. The independent variables: temperature and amount of dry peel per 100 ml of sulfuric acid, showed a statistical significance effect in the two responses.

Keywords: *Chemical analysis, Peel banana, Acid hydrolysis, Sorption isotherms, Modeling, Thermodynamic properties, Agricultural wastes, Drying.*

NOMENCLATURA

A	Área de superfície de secagem (m^2).
a	Constante dos modelos de Oswin e Henderson-Pabis.
\ddot{a}	Constante do modelo de Halsey modificado.
b	Constante dos modelos de Oswin e Halsey modificado.
b_H	Umidade de equilíbrio do modelo de Henderson ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.).
a_w	Atividade de água.
C	Constante dos modelos de GAB e Henderson.
c	Constante do modelo de BET ($J \cdot mol^{-1}$).
D_{eff}	Difusividade efetiva ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_0	Fator de Arrhenius ($m^2 \cdot s^{-1}$).
dX / dt	Taxa de secagem ($kg \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$).
E_a	Energia de ativação para difusão ($J \cdot mol^{-1}$).
G	Volume de gás produzido e acumulado depois da digestão (L), fluxo de massa de ar ($kg \cdot m^{-3}$).
G_m	Máximo volume acumulado em um tempo infinito de digestão (L).
h	Coefficiente de transferência de massa ($W \cdot (m^2)^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$).
H_m	Calor de sorção da monocamada do modelo de GAB ($J \cdot mol^{-1}$).
H_n	Calor de sorção da multicamada do modelo de GAB ($J \cdot mol^{-1}$).
K	Constante dos modelos de GAB e Henderson.
k	Constante de velocidade de secagem (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1}) dos modelos de Page, Henderson-Pabis e Lewis.
k_1	Constante de velocidade de secagem do modelo de Peleg (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1}).
k_2	Constante de velocidade de secagem do modelo de Peleg (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1}).
L	Espessura media do produto (m).

M	Raio do conteúdo de umidade (adimensional).
$MA\%E$	Porcentagem de erro absoluto.
$MSRE$	Raiz quadrada do erro médio quadrático.
m	Constante do modelo de Henderson.
n	Constante do modelo de Henderson, numero de repetições da serie no modelo teórico difusivo.
N	Numero de camadas moleculares no modelo de BET, constante do modelo de Page.
P	Pressão de vapor de água do alimento (Pa).
P_0	Pressão de vapor da água pura (Pa).
Q_{st}	Calor de sorção ($J \cdot mol^{-1}$).
q_s	Calor líquido isostérico de sorção ($J \cdot mol^{-1}$).
R	Constante universal dos gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
R^2	Coefficiente de correlação.
T	Temperatura ($^{\circ}C$, K).
T_{amb}	Temperatura ambiente ($^{\circ}C$).
T_{bu}	Temperatura de bulbo úmido ($^{\circ}C$).
t	Tempo (s, dia, min, h).
UR	Umidade relativa (%).
X	Conteúdo de umidade de equilíbrio ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.), umidade do produto no tempo t ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.).
X_C	Umidade critica.
X_E	Umidade de equilíbrio.
X_e	Conteúdo de umidade de equilíbrio ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.)
X_i	Conteúdo de umidade inicial ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.).
X_m	Umidade da monocamada ($kg \text{ água}/kg \text{ sólido}$).

Símbolos gregos

λ	Energia de vaporização da água pura ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
ξ	Constante de resfriamento ou aquecimento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$).
θ	Temperatura do produto no tempo t (K).
θ_e	Temperatura do meio que envolve o produto (K).
ΔH_C	Entalpia da constante C no modelo de GAB ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).
ΔH_K	Entalpia da constante K no modelo de GAB ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).
ΔS	Entropia diferencial ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
ΔG	Energia livre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
NOMENCLATURA	iii
SUMÁRIO	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Generalidades da cultura da Banana.....	4
2.1.1. Taxonomia e características gerais.....	4
2.2. Aproveitamento tecnológico de resíduos provenientes do cultivar da banana.....	6
2.3. A água nos alimentos.....	7
2.3.1. Isotermas de Sorção.....	8
2.3.1.1. Determinação da isoterma de sorção.....	10
2.3.1.2. Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção.....	11
2.3.1.3. Modelos teóricos.....	11
2.3.1.3.1. Modelo de BET.....	11
2.3.1.3.2. Modelo de GAB.....	12
2.3.1.4. Modelos Empíricos.....	13
2.3.1.4.1. Modelo de Halsey modificado.....	13
2.3.1.4.2. Modelo de Henderson.....	14
2.3.1.4.3. Modelo de Oswin.....	14
2.3.1.5. Efeito da temperatura na isoterma de sorção.....	15
2.3.1.6. Propriedades termodinâmicas da água.....	16
2.3.1.7. O fenômeno de histerese.....	19
2.4. O processo de secagem.....	20
2.4.1. Cinética de secagem por convecção com ar quente.....	20
2.4.2. Modelagem da cinética de secagem.....	23
2.4.2.1. Período a taxa constante.....	23
2.4.2.2. Período a taxa decrescente.....	24
2.4.2.2.1. Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente.....	24
2.4.2.2.2. Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa	

decrecente.....	25
2.4.3. Fatores que afetam a difusividade.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.2. Análises químicas.....	28
3.2. Isotermas de sorção.....	29
3.2.1. Preparação das amostras.....	29
3.2.2. Determinação das isotermas de sorção.....	29
3.2.3. Modelamento das isotermas de sorção.....	30
3.2.4. Determinação do calor isostérico de sorção derivado do modelo de GAB.....	31
3.2.5. Determinação das propriedades termodinâmicas.....	32
3.2.6. Estimação dos parâmetros e análise estatístico.....	33
3.3. Curvas de secagem.....	33
3.3.1. Descrição do equipamento de secagem.....	33
3.3.2. Curvas de secagem de casca de banana nanica.....	36
3.3.3. Modelagem da secagem das cascas de banana.....	37
3.3.4. Determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio.....	37
3.3.5. Ferramentas de otimização e análise estatística.....	37
3.4. Hidrólise ácida de casca de banana.....	38
3.4.1. Preparação das amostras.....	38
3.4.2. Planejamento experimental para determinar as melhores condições de hidrólise ácida.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1. Caracterização físico-química dos resíduos de banana nanica.....	41
4.2. Isotermas de desorção.....	42
4.3. Avaliação das isotermas de desorção com o modelo de GAB.....	46
4.4. Propriedades termodinâmicas.....	49
4.4.1. Calor isostérico de sorção.....	49
4.4.2. Entropia diferencial.....	51
4.4.3. Energia livre de Gibbs.....	53
4.5. Curvas de secagem para casca de banana nanica.....	56
4.6. Taxa de secagem para casca de banana nanica.....	59
4.7. Modelagem de curvas de secagem de casca de banana nanica.....	62
4.8. Hidrólise ácida de casca de banana nanica.....	71

5. CONCLUSÕES.....	78
6. SUGESTÕES.....	80
7. BIBLIOGRAFIA.....	81

1. INTRODUÇÃO

A banana é um dos produtos mais amplamente consumidos no mundo representando aproximadamente 40% do comércio mundial de frutas. Países como Brasil, Equador, Colômbia, Costa Rica, possuem uma cultura bananeira de grande importância no mercado nacional e internacional. Atualmente o Brasil ocupa o terceiro lugar em produção com um total de 7 milhões de toneladas, e o décimo oitavo lugar em exportação com um total de 185.721 toneladas (FAO, 2008). Estima-se que 30% da produção interna deste produto são desperdiçados e, por cada hectare de banana plantada cerca de 220 toneladas de resíduos vegetais são gerados, o que causa problemas de contaminação nos setores bananeiros industriais e rurais. Estes resíduos contêm aproximadamente entre 8-18% de sólidos totais e 86-92% de sólidos voláteis. A fração orgânica possui em torno de 75% do material biodegradável (açúcares e hemicelulose), 9% de celulose e 5% de lignina (GUYLE'NE, BERTHE, FAHRASMANE, 2009; BOUALLAGUI, TOUHAMI, CHEIKH, HAMDÍ, 2005; BEDOYA, 1999). Na planta da banana, as partes que contêm maior quantidade de material fibroso são: o ráquis ou pedúnculo, o pseudocaule, o pedicelo, a casca e o coração ou flor masculina. Estes materiais ricos em celulose estão sendo testados atualmente devido ao grande potencial de sua aplicação na produção de etanol, como biofiltros para a adsorção de metais pesados e para o tratamento de águas residuais (ARVANITOOYANNIS, 2008).

Como na maioria dos resíduos da indústria agrícola, os diferentes componentes presentes de origem orgânica encontram-se misturados com a água interna no material. Os problemas ambientais dos resíduos sólidos ocorrem por não existir uma correta disposição destes ou por se efetuar a armazenagem inadequadamente. A aplicação de métodos de conservação, como a secagem, oferece vantagens importantes na reutilização ou no tratamento de resíduos, 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. Devido à complexidade dos alimentos, a relação que existe entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e a atividade de água dos alimentos é amplamente pesquisada. Por meio de isotermas de sorção pode se conhecer esta intrínseca relação, a qual depende da estrutura e da composição do alimento a pressões e temperaturas controladas (MULET, GARCÍA-PACUAL, SANJUÁN, GARCÍA-REVERTER, 2002).

Atualmente, existe um grande número de modelos matemáticos que podem representar as 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 (BARBOSA-CÁNOVAS, FONTANA, SCHMIDT, LABUZA, 2007).

As diferentes pesquisas desenvolvidas na área de secagem de alimentos indicam que um estudo focado na modelagem matemática do processo, simulação e otimização computacional são adequados para analisar o efeito das variáveis sobre o processo, assim como para o estabelecimento de condições ótimas de operação que permitam avaliar a eficiência da operação e a obtenção de produtos de qualidade. A secagem comumente descreve o processo de remoção térmica de substâncias voláteis para obter um produto sólido. É provavelmente a operação unitária mais antiga, comum e diversa. Na atualidade as operações de secagem são essenciais em diferentes indústrias (química, alimentícia, agrícola, biotecnológica, cerâmica, farmacêutica, de polímeros, elaboração de papel e processamento de minerais e madeira) para a obtenção de produtos com características desejadas que favoreçam sua manipulação, conservação, armazenamento e transporte. Entre os equipamentos de secagem industriais, mais de 85% são de tipo convectivo que empregam ar quente ou gases de combustão como meio de secagem direta. Dentro das aplicações, mais de 99% envolvem a remoção de água (VÁQUIRO, 2009; MUJUMDAR, 2006; KAREL, 2003).

Atualmente trabalha-se sobre a aplicação de alternativas para o aproveitamento dos resíduos da agricultura e indústria de alimentos, mantendo como premissas o aspecto relacionado ao meio ambiente, além da eficácia do processo e a qualidade do produto final. No presente, existe pouca documentação sobre isotermas de sorção e propriedades termodinâmicas da água de resíduos agroindustriais. O presente trabalho tem como objetivo principal a aplicação do processo de secagem para resíduos do cultivar da banana nanica, visando seu possível aproveitamento na indústria.

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

- ❑ Determinar as isotermas de sorção de água para casca, pedicelo e polpa de banana nanica, através do método estático gravimétrico em diferentes temperaturas (20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C).
- ❑ Modelar as isotermas de sorção para casca, pedicelo e polpa de banana nanica, através da utilização do modelo de GAB, nas temperaturas mencionadas anteriormente.
- ❑ Calcular as propriedades termodinâmicas como: calor isostérico de sorção, diferencial de entropia e energia livre de Gibbs para a casca, pedicelo e polpa de banana nanica.
- ❑ Determinar a cinética de secagem da casca de banana tipo nanica, em um secador de convecção forçada, às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.
- ❑ Modelar as curvas de secagem para casca de banana nanica, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, utilizando o modelo teórico difusivo e os modelos empíricos de Peleg, Lewis e Henderson-Pabis.
- ❑ Determinar as melhores condições de hidrólise acida para a casca de banana nanica em pó.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Generalidades da cultura da Banana

2.1.1. Taxonomia e características gerais

A banana pertence à ordem *Zingiberales*, à família das *Musaceas* e ao gênero *Musa*, que inclui, aproximadamente, 1000 espécies. A família das *Musaceas* contém dois gêneros: o gênero *Musa*, que é o mais cultivado no mundo, e o gênero *Ensete*, cultivado no sul da Etiópia (CRONQUIST, 1981). No gênero *Musa*, encontra-se o grupo da *Eumusa*, do qual quase todas as variedades de banana têm surgido. Este grupo é o maior e mais propagado geograficamente, com espécies que crescem desde a Índia até o Pacífico (DEVOUARD, 2001).

No Brasil, as espécies mais difundidas do grupo *Eumusa* são: Prata, Pacovan, Prata Anã, Maçã, Mysore, Terra e D'Angola que pertencem ao grupo de AAB e Nanica, Nanicão e a Naine grande, que pertencem ao grupo do AAA ou Cavendish (OLIVEIRA E SILVA et al., 2001).

A cultivar da banana é catalogada como uma erva grande, que não possui tronco real, mas com bainhas folhares que se desenvolvem em uma estrutura chamada pseudocaule. Quando ele está na fase de crescimento (26 a 32 folhas), do rizoma nasce diretamente uma inflorescência, a qual se posiciona no centro do pseudocaule em forma vertical, de cor roxa ou violeta e vai desde o pedúnculo até o ráquis (figura 2.1). O fruto encontra-se ao longo do engão em forma axial e demora entre 80 e 180 dias para desenvolver-se completamente. Todas as flores femininas são frutos, tendo uma aparência de mãos. Cada inflorescência pode ter entre 5 a 20 mãos por espiga, mas geralmente é truncada para evitar o desenvolvimento do fruto imperfeito e impedir a entrada de mais energia causando uma diminuição na produção. O corte é normalmente fixado na “falsa mão”, onde começam a aparecer frutos anões. No total, ele pode produzir 300-400 frutos por espiga, com um peso superior a 50 kg (BEZERRA-LIMA, 2004).

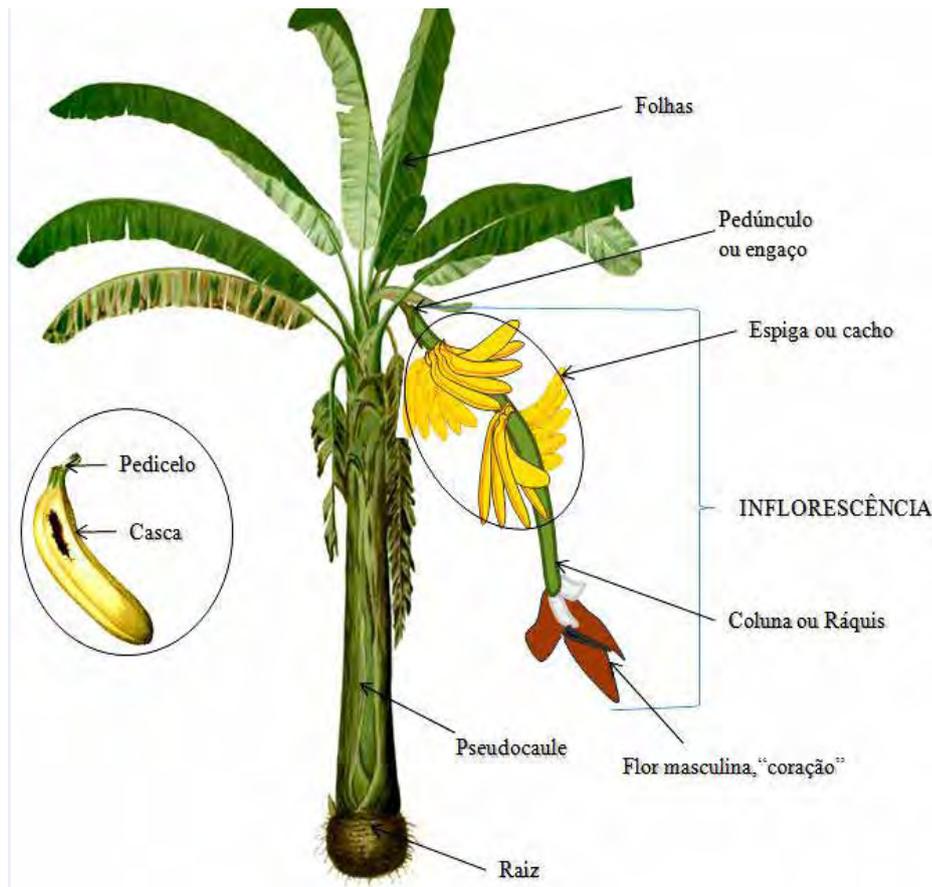


Figura 2.1. Fisiologia da planta de banana (IPGRI, 2001).

As espécies do subgrupo Cavendish igualmente conhecidas como “bananas de água” são, geralmente, frutas finas longas e arqueadas, com cores que variam do verde ao amarelo, quando maduras, e de polpa muito doce, as quais em sua maioria são usadas para a exportação. A cultivar da banana nanica é caracterizada por ter um porte médio (2 m de altura), com um espaçamento de 2.0-2.5 m², sendo o peso de seu cacho de 15-30 kg, dando uma produtividade de 30-40 t/ha/ano. Este produto é muito utilizado para consumo *in natura* e para processamento, apresenta problema de “engasgamento” no lançamento dos cachos no inverno e tem alta tolerância ao mal do Panamá (OLIVEIRA E SILVA et al., 2001; RANGEL, CAMPOS, MOCORVO, 2009).

2.2. Aproveitamento tecnológico de resíduos provenientes do cultivar da banana

A indústria agrícola e de processamento de alimentos ocupam uma importante posição econômica no mundo, mas possuem grandes problemas com a geração de enormes quantidades de resíduos biodegradáveis (CANCHÉ-ESCAMILLA, SANTOS-HERMANDEZ, ANDRADE-CANTO, GÓMEZ-CRUZ, 2005). A banana contém muitos carboidratos, com baixas porcentagens de fibra, tornando-se uma possível matéria-prima na produção de combustíveis biodegradáveis como o hidrogênio (WEN-HSING et al., 2006), o biodiesel (LIU, 2007) e o etanol (VELÁSQUEZ-ARREDONDO, RUIZ-COLORADO, DE OLIVEIRA JUNIOR, 2010).

Brent-Hammond (1996) apresentou informações sobre a composição físico-química da polpa de banana, casca de banana e fruto completo (mistura de polpa e casca), encontrando valores aproximados de: carboidratos totais de 16,8 a 21,7% (p/p), matéria seca de 20,0 a 28,4% p/p, fibra crua de 0,5 a 1,6% p/p, proteína total de 1,0 a 21,7% p/p e extrato etéreo de 0,2 a 1,4% p/p. Só na América do Sul, os resíduos de banana são estimados em uma média de 25 a 50% da produção total, devido ao fato de que muitos destes frutos não chegam a ter os padrões de qualidade para sua exportação e pelo excesso produzido existente no mercado interno (GUYLE'NE et al., 2009; ZHANG, WHISTLER, BEMILLER, HAMAKER, 2005).

A área da fermentação para a obtenção de biocombustíveis vem sendo explorada fortemente. Esta área que se desenvolve a um ritmo acelerado procura atualmente alternativas para o aproveitamento dos resíduos da agricultura e da indústria dos alimentos, dando-lhes um valor como subproduto industrial (STEINER, 2006). Pesquisadores como Rejeev et al., (2009) e Wilkins (2009) mostram que é possível obter etanol através do material hemicelulósico, como a partir de cascas de banana e laranja. A conversão do material celulósico em açúcar é possível mediante a fermentação do material por microrganismos como *Trichoderma reesei* RUT C30, um fungo que atua como agente degradante do material celulósico, produzindo como resíduo uma biomassa de polissacarídeos redutores. Embora o campo das fermentações esteja desenvolvido, a conversão do material celulósico para açúcar redutor apresenta a maior dificuldade na hora de padronizar o processo, sendo que os processos mais eficientes chegam até a 70% de conversão (BOUALLAGUI et al., 2005).

Na indústria das fermentações, são considerados três métodos como os mais viáveis na obtenção de matéria-prima a partir de biomassa de resíduos agrícolas: hidrólise enzimática, hidrólise ácida e hidrólise alcalina (MOSIER, WYMAN, DALE, ELANDER, LEE,

HOLTZAPPLE, LADISH, 2005). A hidrólise enzimática é empregada para a quebra do açúcar da celulose. Microorganismos incluindo bactérias, actinomicetes e fungos produzem celulases, mas só um número limitado desses é capaz de produzir grandes quantidades desta enzima. Algumas das bactérias celulolíticas mais estudadas pertencem aos gêneros *Celulomonas*, *Termobifida* (formadora de Termomonospora) e *Clostridium* (ZHANG, SHUKLA, AYYACHAMY, PERMAUL, SINGH, 2010; BOYER, 1973). A hidrólise alcalina e hidrólise ácida têm como principal característica a quebra não específica da estrutura celulósica e hemicelulósica do material biológico (também a causa de seus grandes inconvenientes), o que significa que todas as amostras de celulose podem ser hidrolisadas a glicose com uma única aplicação de ácido/base. Através da hidrólise da celulose, podem-se obter alguns oligossacarídeos com cadeias terminais redutoras e não-redutoras. Com sucessivas hidrólises destes, obtêm-se compostos menores como a celobiose (dissacarídeo redutor) e a glicose. Da quebra de uma ligação glicosídica, há a formação de um grupo aldeído hidratado (redutor) e de um grupo alcoólico (não redutor) (HENDRIK, ZEEMAN, 2009; BAIG et al., 2004; LASER et al., 2002).

Propriedades como o tamanho, a forma, a porosidade, o grau de polimerização, a área superficial, a conformação molecular e a cristalinidade são fatores que influenciam na hidrólise da celulose, sendo que estes dependerão da origem e dos processos a que esse polissacarídeo for submetido (CHANG, HOLTZAPPLE, 2000; CAULFIELD, MOORE, 1974).

2.3. A água nos alimentos

Numerosos tipos de reações químicas podem ocorrer em alimentos, resultando na deterioração do produto em pouco tempo. Muitos ingredientes são suscetíveis à hidrólise ou ao rompimento com adição de água como, por exemplo, a acidificação do carbonato em bebidas causada pelo ambiente promove 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).

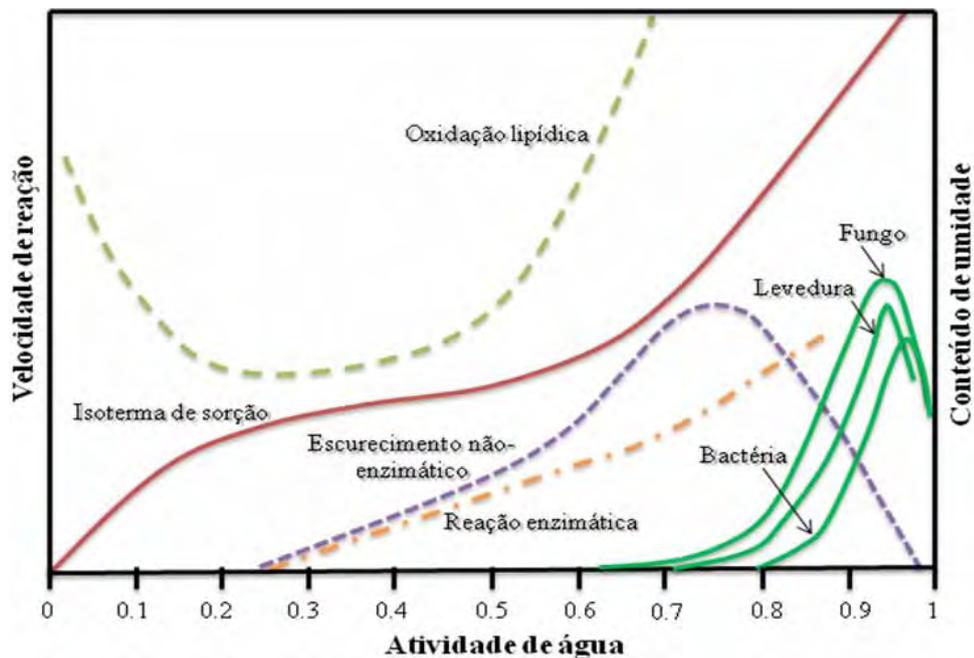


Figura 2.2. Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

A função da água na estabilidade dos alimentos é muito importante devido ao potencial que esta tem para contribuir nos processos de deterioração nas reações químicas, físicas e microbiológicas, como mostrado na figura 2.2. Atividade de água (a_w) é a medida do estado da água nos alimentos e é definida como o potencial químico no sistema que fornece equilíbrio na maioria da estrutura do alimento. Porém, a a_w pode ser obtida pela razão da pressão de vapor de água do alimento P e a pressão de vapor de água P_0 pura a uma única condição de temperatura e pressão (equação 2.1). Assim, a relação entre potencial químico, pressão de vapor e a_w indica que a a_w é uma propriedade do alimento dependente da temperatura:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{\text{Umidade relativa}}{100} \quad (2.1)$$

2.3.1. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção são funções da a_w ou da umidade relativa ($UR, \%$) à temperatura constante. O vapor de sorção de alimentos 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 isothermas de sorção que podem ser expressas graficamente. Essas curvas de isothermas podem ser obtidas em duas formas:

- ▣ Isothermas de adsorção: são obtidas em locais onde o material está completamente seco, onde o incremento da umidade relativa a varias pressões faz com que o material ganhe peso devido à entrada de água na estrutura.
- ▣ Isothermas de desorção: são obtidas em locais onde o material está completamente úmido e, dependendo da umidade relativa do sistema, a umidade do material diminui na medida em que perde peso.

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

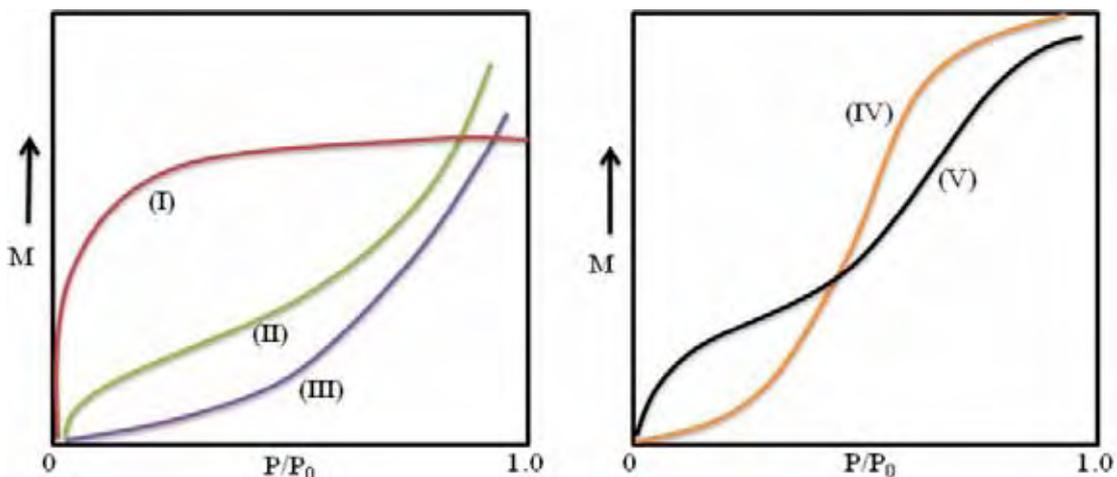


Figura 2.3. Cinco tipos de isothermas de sorção de Van Der Waals (BRUNAUER, DEMING, DEMING, TROLLER, 1940).

Na figura 2.3, 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 gás (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-linear, geralmente sigmoideal. 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).

2.3.1.1. Determinação da isoterma de sorção

Muitos métodos são viáveis para determinar isotermas de sorção de água. Estes métodos podem ser classificados em três categorias: gravimétrico, manométrico, higrométrico (AL-MUHTASEB et al., 2002).

- ❑ Método gravimétrico: envolve a medição da variação de peso que pode ser determinada por métodos contínuos e descontínuos em sistemas dinâmicos ou estáticos (o ar pode ser circulante ou estacionário). Métodos contínuos empregam o uso de eletro-balanças ou balanças de mola de quartzo. Nos métodos descontínuos, soluções de sais ou ácido sulfúrico são utilizadas em atmosferas controladas com o alimento, até atingir a um equilíbrio entre a umidade do produto com a umidade relativa do sistema.
- ❑ Método manométrico: emprega medições da pressão de vapor da água no espaço de vapor circundante do alimento. Para melhorar a precisão das medições, utiliza-se manômetros de mercúrio em vez de óleo. Todo o sistema é mantido a uma temperatura constante onde as amostras do alimento perdem água à medida que se equilibra com o vapor do sistema. Esta perda de peso é observada por meio do manômetro.
- ❑ Método higrométrico: utiliza medições do equilíbrio entre a umidade relativa do ar em contato com o alimento, em um conteúdo de umidade. Higrômetros de ponto de orvalho 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.

A técnica gravimétrica é a mais utilizada e padronizada 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.

2.3.1.2. 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. 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 (HALL, 2006).

2.3.1.3. Modelos teóricos

2.3.1.3.1. 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; LABUZA, 1975). As duas constantes obtidas do modelo de BET são o teor de umidade da monocamada (X_m) e a constante de energia (c), 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, BARONI, BRABET, GIBERT, PALLET, HUBINGER, 2009) e um indicador de estabilidade com relação ao teor de umidade (LABUZA, 1968). A faixa de atividade de água

para sua aplicação está entre 0 a 0,55 e valores acima destes resultam em uma variação não-linear muito grande quando se analisa graficamente a equação. O modelo linear é representado pela equação:

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m} + \frac{a_w(c-1)}{X_m c} \quad (2.2)$$

onde X é o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca (b.s.) ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A constante c do modelo de BET pode ser representada por:

$$c = e^{Q_{st}/RT} \quad (2.3)$$

onde Q_{st} é o excesso ou total de calor de sorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 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 seguinte equação:

$$X = \frac{(X_m c a_w)(1-(N+1)a_w^N N a_w^{N+1})}{(1-a_w)(1-(c-1)a_w - c a_w^{N+1})} \quad (2.4)$$

onde N é o número de camadas moleculares e X , a_w e X_m são os termos do modelo original (CASSINI, MARCZAK, NOREÑA, 2006).

2.3.1.3.2. Modelo de GAB

Nos anos recentes, o modelo da isoterma de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) 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 (IGLESIAS, CHIRIFE, 1995; LABUZA, KAAANANE, CHEN, 1985).

$$X = X_m \frac{CKa_w}{\left[(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w) \right]} \quad (2.5)$$

onde X é o conteúdo de umidade equilíbrio do material ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 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 ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.). As constantes C e K podem ser escritas como variáveis dependentes da temperatura:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right), \quad \text{onde} \quad \Delta H_C = H_m - H_n \quad (2.6)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right), \quad \text{onde} \quad \Delta H_K = \lambda - H_n \quad (2.7)$$

Os valores ΔH_C e ΔH_K ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) são funções do calor de sorção da água, onde H_m e H_n ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) são os calores de sorção de água da monocamada e multicamada respectivamente, e λ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a energia de vaporização da água pura (TELIS, GABAS, MENEGALLI, TELIS-ROMERO, 2000; BOQUET, CHIRIFE, IGLESIAS, 1978).

2.3.1.4. Modelos Empíricos

2.3.1.4.1. Modelo de Halsey modificado

Halsey (1940) desenvolveu uma equação que considera a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Ele assumiu que a magnitude do parâmetro b caracteriza o tipo de interação entre o vapor e o sólido. Se b é grande, a atração entre o sólido e o vapor é muito específica e não se estende para muito longe da superfície. Se b é pequeno, as forças de atração predominantes são de Van der waals e são capazes de agir a grandes distâncias da superfície, sendo dada pela equação:

$$a_w = \exp\left[\frac{-\ddot{a}}{RT \left(\frac{X}{X_m}\right)^b} \right] \quad (2.8)$$

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

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 (BOQUET et al., 1978):

$$a_w = \exp\left[\frac{-\ddot{a}}{X^b}\right] \quad (2.9)$$

2.3.1.4.2. 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 era representado pela equação:

$$\ln[\ln(1-a_w)] = \ln C + b_H \ln m \quad (2.10)$$

Quando se analisa 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 ; b_H é a unidade de equilíbrio para o modelo de Henderson ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.). Atualmente, o modelo de Henderson é aplicado para alimentos com muito conteúdo de proteínas devido à sua simplicidade. J.F. 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:

$$1-a_w = \exp^{(-KX^n)} \quad (2.11)$$

onde K e n são as constantes do modelo (BOQUET et al., 1978).

2.3.1.4.3. 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 equação:

$$X = a \left[\frac{a_w}{1-a_w} \right]^b \quad (2.12)$$

onde a e b são os parâmetros de ajuste do modelo (HOFSKY, FEITOSA, MELO, 2007).

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 et al., 1985).

2.3.1.5. 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 uma umidade em uma isoterma de sorção, a temperatura deve ser especificada e mantida constante, por afetar a mobilidade das moléculas da água e a dinâmica de equilíbrio entre o vapor e as fases adsorvidas. Portanto, quando se determinam as umidades de equilíbrio em uma isoterma de sorção, a temperatura deve estar constante. Em geral, o efeito da temperatura no incremento da a_w a uma umidade de equilíbrio constante é alta para atividades de água intermediária. Observando a figura 2.4, a atividade de água aumenta à medida que aumenta a temperatura para um teor de umidade constante. Como um exemplo, devido à natureza da ligação de água, a a_w constante, alimentos que seguem a isoterma tipo II têm menos água a temperaturas superiores que a temperaturas mais baixas (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

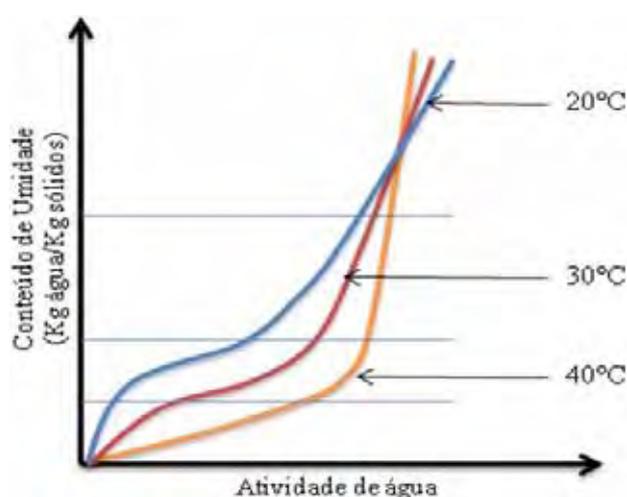


Figura 2.4. Mudanças na atividade de água para um alimento submetida a uma variação na temperatura (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

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).

2.3.1.6. Propriedades termodinâmicas da água

As propriedades termodinâmicas da água e isotermas de sorção de umidade são ferramentas úteis na determinação das interações água/material e a água contida na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, como também para fornecer informações úteis na avaliação das operações de processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento (PÉREZ-ALONSO et al., 2006). O conhecimento das isotermas de sorção a diferentes temperaturas permite uma avaliação do calor de sorção, que determina a interação entre o adsorvente e o adsorvido. Normalmente, a determinação desta propriedade significa analisar os dados experimentais das isotermas de sorção através da equação de Clausius-Clapeyron (equação 2.13), a um teor de umidade constante:

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{q_s}{R} \quad (2.13)$$

onde q_s é o calor líquido isostérico de sorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). O calor isostérico de sorção (Q_{st}) (equação 2.14) é a soma do calor líquido isostérico de sorção e a energia de vaporização da água pura (λ) (BASU, SHIVHARE, MUJUMDAR, 2006).

$$Q_{st} = q_s + \lambda \quad (2.14)$$

O calor de sorção calcula o excesso de energia para a remoção da água e não existem na literatura dados sobre esta propriedade para diferentes alimentos. Portanto, para prever a a_w de um alimento a qualquer temperatura, a umidade de equilíbrio das isotermas de sorção devem ser determinadas pelo menos em duas temperaturas. Assim, quando analisamos graficamente $\log a_w$ vs. $1/T$, pode-se observar uma linha reta a um teor de umidade constante (figura 2.5), e a a_w , para qualquer temperatura a um conteúdo de umidade, pode ser encontrada (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008; MULET et al., 1999).

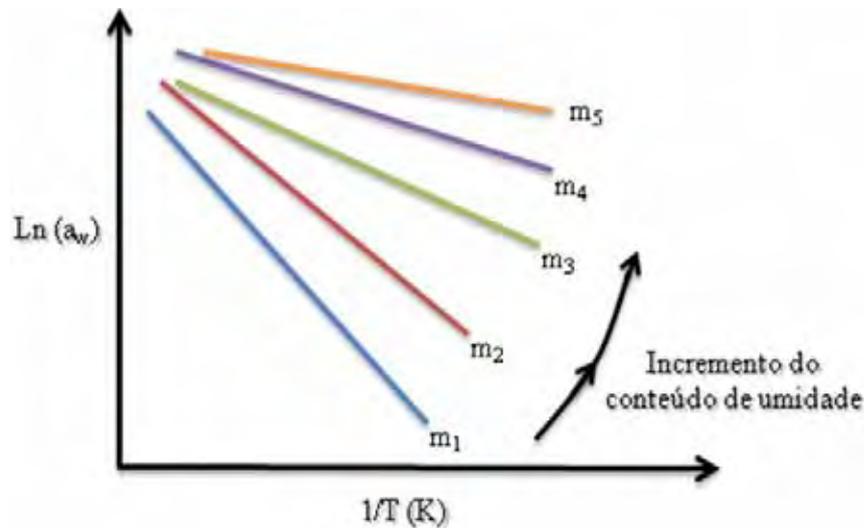


Figura 2.5. Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs. $1/T$ para a predição da a_w (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

A inclinação da linha (q_s/R) se reduz a zero com o incremento da umidade, sendo um indicativo da redução das interações da água (menos energia de ligação) com a superfície de adsorção, comportando-se mais como água pura (SIMAL et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 1997).

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 et al., 2006).

A variação da entropia também pode ser associada com as forças de ligação ou de repulsão no sistema. A energia livre de Gibbs pode ser um indicativo da afinidade dos absorventes com a água, ou seja se a sorção de água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou em um processo não-espontâneo ($\Delta G > 0$). Por meio da equação de Gibbs-Helmholtz (equação 2.15), a variação na entropia diferencial molar pode ser calculada (SIMAL et al., 2007):

$$\Delta S = \frac{q_s - \Delta G}{T} \quad (2.15)$$

onde ΔS é a entropia diferencial ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e ΔG é a energia livre de Gibbs ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). ΔG é derivada da seguinte equação (BASU et al., 2006):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (2.16)$$

Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é conhecida como um potencial termodinâmico 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 equação 2.16 na equação 2.15 e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.17)$$

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 et al., 2006). Por meio da equação 2.16, 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).

2.3.1.7. 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 2.6). 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).

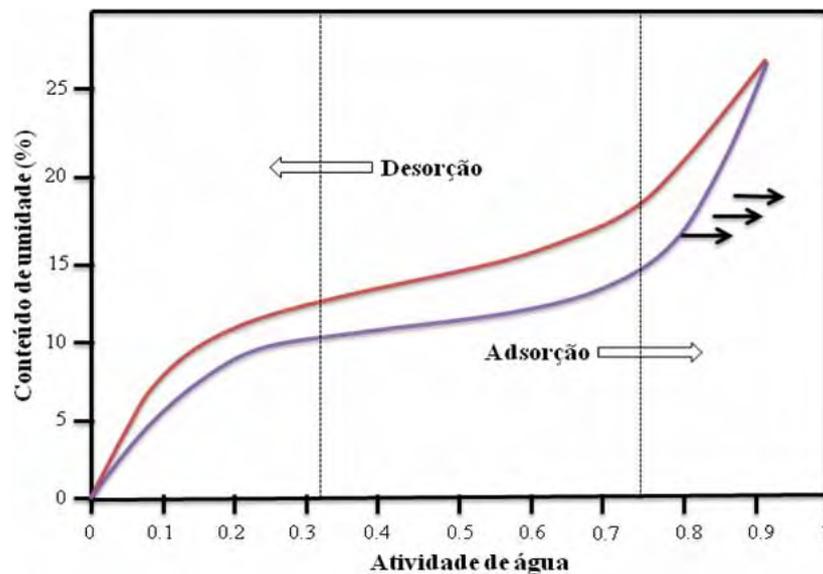


Figura 2.6. Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

A histerese é relacionada à natureza e 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 (RATTI, 2009; RIZVI, 2005; AL-MUHTASEB ET AL., 2002).

2.4. O processo de secagem

O fundamento do processo de secagem é a diminuição do peso, volume e atividade de água do alimento, a fim de facilitar sua armazenagem por tempos mais prolongados. O processo de desidratação é descrito como um processo simultâneo das operações de transferência de calor e massa. A transferência de calor desde o meio ambiente até o sólido ocorre por convecção, condução, radiação ou como resultado de uma combinação destes mecanismos. Estes mecanismos cedem calor à superfície do objeto que está sendo seco e ele difunde dentro do sólido essencialmente por condução (BRENNAN, 2006).

Para a secagem por convecção forçada, à medida que a umidade superficial se evapora, o transporte de umidade desde o interior até a superfície do sólido se desenvolve através de um ou vários dos seguintes mecanismos: difusão líquida (se o sólido se encontra a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do líquido), difusão de vapor (se o líquido se vaporiza dentro do material) e diferenças de pressão hidrostática (por tensão interna devido ao encolhimento do material). Os mecanismos de transferência de umidade interna podem variar durante a secagem, já que são função da estrutura física, temperatura e umidade do material (CLEMENTE et al., 2007; KROKIDA, MARINOS-KOURIS, 2003).

2.4.1. Cinética de secagem por convecção com ar quente

Nos processos de secagem com ar quente, são observados dois períodos de secagem: um inicial com velocidade constante, onde ocorre a maioria da evaporação da água pura, e um com baixa velocidade, onde o movimento da água para a superfície é controlado por forças ou resistências internas. A figura 2.7 mostra a variação do conteúdo de umidade em função do tempo, onde o segmento *AB* representa o estado inicial flutuante, ou período de alta difusividade, e *BC* o período de velocidade constante (RIZVI, 2005).

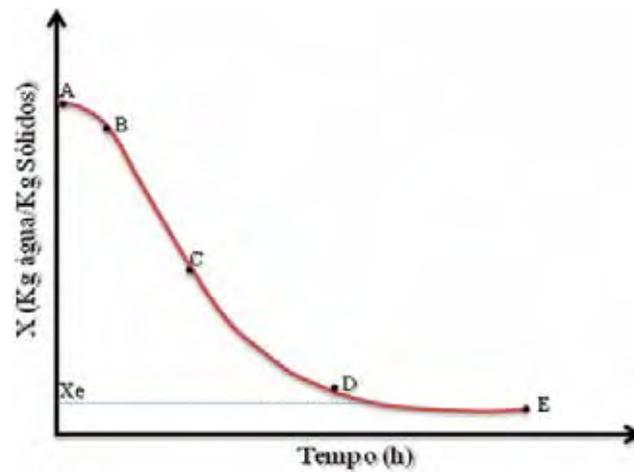


Figura 2.7. Curva de secagem, variação do conteúdo de umidade em função do tempo (RIZVI, 2005).

Derivando a curva da figura anterior, obtém-se a velocidade de secagem em função do tempo (figura 2.8). Analisando graficamente a velocidade de secagem em função do conteúdo de umidade (figura 2.9), pode-se observar um período à taxa constante, onde a superfície de secagem é saturada com água e a secagem ocorre na temperatura de bulbo úmido do ambiente (HALL, 2006).

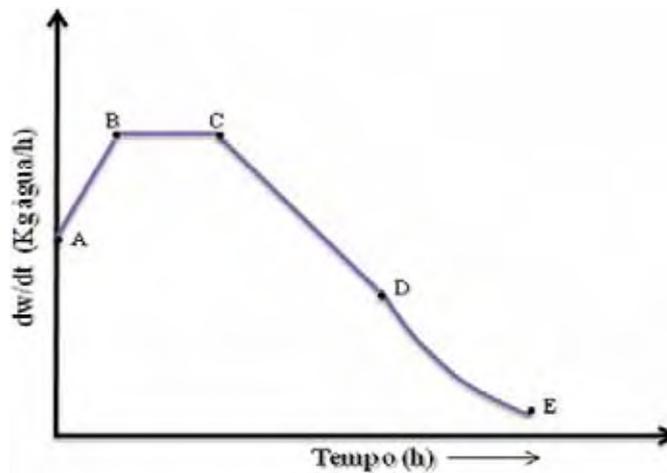


Figura 2.8. Variação da velocidade de secagem da água retirada em função do tempo (HALL, 2006).

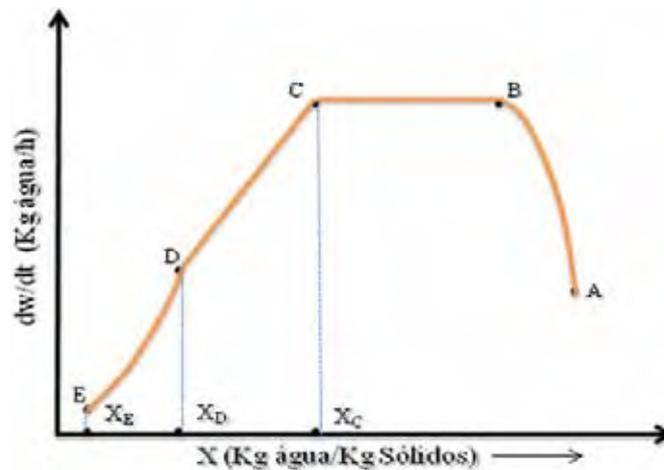


Figura 2.9. Velocidade de secagem (HALL, 2006).

Os mecanismos de movimentação interna do líquido na estrutura de um alimento durante a secagem determinam o período de velocidade constante (*B* a *C*). Este período emprega a energia ou calor de evaporação como a força principal para que aconteça a desidratação, onde a movimentação do líquido é provável que seja controlada por forças capilares e gravitacionais. Na figura 2.9, o ponto *C*, chamado de conteúdo de umidade crítica (X_c), está relacionado com a espessura do material e com a velocidade de secagem e indica a transição do conteúdo de umidade no final do período de velocidade constante. Neste ponto, o conteúdo de umidade do alimento não é suficiente para saturar totalmente sua superfície. O ponto entre *C* e *D* é chamado período de baixa velocidade; neste ponto, a movimentação do líquido para a superfície é mais baixa que a velocidade de evaporação sobre a mesma superfície, fornecendo com o passar do tempo um esgotamento de líquido sobre a superfície. No ponto *D*, inicia-se o fenômeno de difusão com maior força, onde a evaporação da água ocorre do interior do alimento para a superfície que está exposta ao ar quente de secagem. Este período é chamado o segundo período de velocidade baixa. O Ponto *E*, conhecido como conteúdo de umidade de equilíbrio (X_E), é o limite do processo de secagem, já que a água que se encontra neste ponto é a água ligada ao alimento (HALL, 2006).

2.4.2. Modelagem da cinética de secagem

2.4.2.1. Período a taxa constante

Matematicamente, o período com taxa constante pode ser determinado pela equação:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{hA(T_{amb} - T_{bu})}{\lambda} \quad (2.18)$$

onde dX/dt é a taxa de secagem, A é a área da superfície exposta (m^2), h é o coeficiente de transferência de massa ($W \cdot (m^2)^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$), λ é o calor de vaporização ($J \cdot mol^{-1}$), T_{amb} é a temperatura ambiente ($^\circ C$) e T_{bu} é a temperatura de bulbo úmido ($^\circ C$) (HALL, 2006).

Devido à superfície do material estar úmida e a temperatura ser igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, despreza-se a transferência de calor por condução e radiação. Normalmente a equação de transferência de calor dá uma estimativa mais segura da taxa de secagem do que a equação de transferência de massa, porém, correlações são propostas na literatura para permitir que as constantes nestas relações sejam fixadas com segurança (TREYBALL, 1968). Estas constantes são função da espessura do filme de ar que envolve o produto na secagem e, desta maneira, são afetadas pela velocidade do ar e o seu ângulo de colisão sobre a superfície seca. Expresso em termos de fluxo de massa de ar (G), o coeficiente de transferência para fluxo de ar paralelo a superfície do produto é dado por:

$$h = C_1(G)^{0,8} \quad (2.19)$$

Para o fluxo de ar no ângulo direto da superfície de secagem o coeficiente de transferência de calor é dado por:

$$h = C_2(G)^{0,4} \quad (2.20)$$

onde C_1 e C_2 são constantes.

As equações acima indicam que o aumento do fluxo de massa de ar acelera a taxa de secagem. Adicionalmente, uma velocidade mais alta minimiza as diferenças de umidade entre o interior e o exterior de um sistema de secagem e desta forma o teor de umidade do produto pode-se manter constante (FORSON et al., 2007).

2.4.2.2. Período a taxa decrescente

De acordo com Queiroz (1985) são dois os métodos comumente usados para analisar a secagem de produtos biológicos no período a taxa decrescente: o empírico e o teórico. O método empírico consiste em formar grupos físicos adimensionais que podem ser facilmente investigados por experimentos de laboratório e baseia-se nas condições externas, como temperatura, umidade e velocidade do ar de secagem. Entretanto, não fornece indicação sobre o transporte de energia e de água no interior dos produtos. Os métodos teóricos usados para descrever o processo de secagem são baseados em leis físicas que tentam explicar o mecanismo de transferência de água (KAR et al., 2008).

2.4.2.2.1. Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

Estes modelos empíricos de secagem em camada delgada seriam aqueles que concorreriam para que houvesse harmonia entre a teoria e a facilidade de uso. A secagem em camada delgada refere-se ao processo no qual o material a ser seco está inteiramente exposto ao ar que se move através dele; utiliza-se a Lei de Newton para representar a taxa de variação da temperatura de um corpo circundado por um fluido à temperatura constante (HALL, 2006).

$$\frac{d\theta}{dt} = -\xi(\theta - \theta_e) \quad (2.21)$$

onde ξ é a constante de resfriamento ou aquecimento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$); θ (K) é a temperatura do produto em qualquer tempo t e θ_e (K) é a temperatura do meio que envolve o produto.

Esta equação é uma equação diferencial linear de primeira ordem, cuja solução pode ser obtida por separação de variáveis e posterior integração, resultando na equação exponencial mostrada a seguir:

$$\int_{\theta_e}^{\theta} \frac{d\theta}{(\theta - \theta_e)} = \int_{t_0}^t -\xi dt \quad (2.22)$$

$$\frac{\theta - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e} = e^{-\xi t} \quad (2.23)$$

Atualmente, são empregados muitos modelos empíricos para as análises de curvas de secagem, os quais derivam do resultado anterior, como:

O modelo de Page:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt^N) \quad (2.24)$$

O modelo de Lewis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt) \quad (2.25)$$

O modelo de Henderson-Pabis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-kt) \quad (2.26)$$

O modelo de Peleg:

$$X = \frac{X_i - t}{k_1 + k_2 t} \quad (2.27)$$

onde M é a razão de umidade (adimensional), X ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.) é a umidade do produto no tempo t , X_i é o conteúdo de umidade inicial ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), k , k_1 , k_2 são as constantes de velocidade de secagem (s^{-1} , m^{-1} , h^{-1}), N e a são constantes (ROBERTS, KIDD, PADILLA-ZAKOUR, 2008; DE OLIVEIRA CARLESSO et al., 2005).

2.4.2.2.2. Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

Os modelos que empregam a teoria da difusão podem descrever de forma aceitável o perfil da distribuição de água no interior de determinado produto agrícola desde que seja possível correlacionar sua forma à geometria de um sólido perfeito, além da exigência do estabelecimento de uma relação funcional entre o coeficiente de difusão, o teor de umidade e a temperatura (RATTI, 2009; CLEMENTE et al., 2007). Crank (1975) apresenta uma série de soluções analíticas a partir da segunda lei de Fick (equação 2.28), para determinar a difusividade efetiva para uma série de sólidos com formas geométricas regulares.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \frac{\partial X}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{eff} \frac{\partial X}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eff} \frac{\partial X}{\partial z} \right) \quad (2.28)$$

Assumindo a forma geométrica de placa plana infinita, onde a transferência interna de umidade durante a secagem é apenas em uma direção, a equação acima se reduz a:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{eff} \frac{\partial X}{\partial y} \right) \quad (2.29)$$

Quando o coeficiente de difusão D_{eff} é considerado constante, o conteúdo de umidade inicial X_i é distribuído uniformemente no interior do produto desprezando as resistências externas a transferência de massa. O teor de umidade na superfície da amostra permanece constante durante o processo e seu valor corresponde ao termo de umidade de equilíbrio X_e do produto. Derivando a equação 2.29, tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \quad (2.30)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$X = X_i, \text{ em } t = 0 \quad 0 < y < L \quad (2.30a)$$

$$X = X_e, \text{ em } y = L \quad t > 0 \quad (2.30b)$$

$$\frac{\partial X}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0 \quad t > 0 \quad (2.30c)$$

A solução analítica da Lei de Fick para uma placa finita é dada na forma:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right] \quad (2.31)$$

onde D_{eff} é a difusividade efetiva ($m^2 \cdot s^{-1}$), L é a espessura média do produto (m), e n é o número de repetições na solução analítica (SRIKIATDEN, ROBERTS, 2006; CRANK, 1975).

2.4.3. Fatores que afetam a difusividade

A difusividade tem uma forte dependência da temperatura e muito mais do conteúdo de umidade. Em materiais porosos, a fração porosa afeta significativamente a difusividade, e depende da sua estrutura e distribuição. A dependência na temperatura da difusividade é descrita geralmente pela equação de Arrhenius, expressa por:

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.32)$$

onde D_0 é o fator de Arrhenius ($m^2 \cdot s$), e E_a é a energia de ativação para difusão (J·mol).

A dependência da difusividade do conteúdo de umidade pode ser introduzida na equação de Arrhenius considerando um fator empírico na energia de ativação, sendo função da umidade (HALL, 2006; SRIKIATDEN et al., 2006; JOWITT et al., 1983).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Análises químicas

Resíduos (casca, pedicelo e pedúnculo) e polpa de banana nanica *in natura* foram caracterizados quimicamente, em triplicata, de acordo com os métodos de análises da AOAC (1997) (Tabela 3.1). Os resultados são expressos com a média das triplicatas e seu desvio padrão.

Tabela 3.1. Métodos de análise para determinação da composição química dos resíduos (casca, pedicelo e pedúnculo) e polpa de banana nanica.

Análise	Numero AOAC	Método	Técnica
Umidade	926.12	Secagem em estufa a vácuo	Determinação gravimétrica da água contida por diferença de peso
Proteína	920.152 e 955.04c	Micro-Kjeldahl	Desnaturação do material orgânico e determinação titulométrica (meio ácido) empregando o Fator F = 6.25
Cinza	900.02	Incineração por mufla	Determinação gravimétrica por diferença de peso
Lipídeos	945.16 e 963.15	Método de Soxhlet	Determinação gravimétrica do estrato etéreo seco por diferença de peso
Carboidratos totais		Indireto	Determinação pelo cálculo: Carboidratos totais = 100 – (Umidade + Proteína + Cinza + Lipídeos)

3.2. Isotermas de sorção

3.2.1. Preparação das amostras

Na pesquisa, foi utilizada banana (*Musa spp*) da variedade Nanica (Haploide AAB) (CODEX, 2010; IPGRI, 2001) que foi adquirida em um supermercado local, próximo à UNESP - Campus São José do Rio Preto, São Paulo - Brasil. As bananas em alto estado de maturação (pintas pretas e textura mole) foram levadas para o laboratório de medidas físicas, Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (UNESP), e armazenadas em um refrigerador a 15°C por 24 horas, seguindo-se de limpeza com água potável das mesmas. Após a lavagem, cortaram-se os pedicelos da fruta e separou-se a polpa da casca (figura 3.1). Cada material (casca, pedicelo e polpa) foi reduzido a um tamanho de partícula entre 0,1 e 0,5 ± 0,05 mm em um processador de alimentos (modelo RI17625/71, Philips, Japão), até obter uma quantidade de amostra de 200g de cada um. Uma vez obtida cada amostra, procedeu-se com a determinação das isotermas de desorção.



Figura 3.1. Preparação dos materiais para determinação de isotermas de sorção.

3.2.2. Determinação das isotermas de sorção

O conteúdo de umidade de equilíbrio da casca, pedicelo e polpa a diferentes temperaturas, foi determinado pelo método gravimétrico estático (JOWITT et al., 1983), seguindo os procedimentos na obtenção das isotermas de desorção, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C ± 1°C. Dez soluções salinas saturadas foram preparadas correspondentes a umidades relativas entre 2,0 e 90,0%. Cada solução foi transferida a frascos de vidro independentes ocupando um espaço de aproximadamente 1,5 cm de profundidade na parte inferior. Amostras por triplicata de casca, pedicelo e polpa, foram pesadas em recipientes

pequenos e colocados em uma câmara de demanda bioquímica de oxigênio B.O.D (Modelo TE-391, TECNAL, Brasil) (figura 3.2). O tempo de equilíbrio requerido foi de 4 a 5 semanas, baseado na variação do peso expressado em base seca, que não superou o 0,1% ($0,001\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, b.s.). A umidade de equilíbrio foi determinada pelo método AOAC 926.12 em estufa a vácuo (AOAC, 1997).



Figura 3.2. Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção.

3.2.3. Modelamento das isotermas de desorção

Com a finalidade de modelar o comportamento de desorção da água dos resíduos de banana, foi empregado o modelo de GAB. A modelagem foi realizada estabelecendo os parâmetros X_m , H_m , H_n , C_0 , e K_0 das equações 2.5 a 2.7 do modelo de GAB a partir dos dados experimentais das isotermas de sorção para cada resíduo. A avaliação foi feita empregando o chamado método direto. Neste método, as equações 2.6 e 2.7 são substituídas na equação 2.5 e os parâmetros são identificados empregando os dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio às diferentes atividades e temperaturas simultaneamente (MULET et al., 1999; SIMAL et al., 2007).

O ajuste foi restrito, limitando os efeitos da temperatura e umidade quando são considerados simultaneamente, de modo que o teor de umidade da monocamada permanece constante na faixa de temperatura de estudo para cada resíduo (casca, pedicelo e polpa), a fim de estabelecer o equilíbrio termodinâmico.

3.2.4. Determinação do calor isostérico de sorção derivado do modelo de GAB

Para avaliar o calor de sorção, foi empregada a equação de Clausius-Clapeyron (equação 2.13), e as normas ASAE (ASAE, 1999) para estimar o calor de vaporização da água (λ) com relação à temperatura:

$$q_s = -R \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = \frac{RT^2}{a_w} \frac{\partial a_w}{\partial T} \quad (3.1)$$

Para o cálculo de dita propriedade com a equação de Clausius-Clapeyron, o modelo de GAB foi empregado para determinar a primeira derivada parcial analítica da atividade de água com respeito à temperatura. Os erros associados como os ensaios experimentais, em conjunto com a variabilidade natural, constituem a principal desvantagem desta técnica, em comparação com aquelas baseadas na derivação do calor isostérico de sorção através do modelo GAB, empregando o método calorimétrico (MULET et al., 1999), que é uma boa alternativa quando se tem a instrumentação adequada disponível.

Para calcular a atividade de água, a equação de GAB (equação 2.15) pode ser rearranjada da seguinte forma:

$$(C-1)K^2 a_w^2 + [2 - C(1 - X_m/X_e)] K a_w - 1 = 0 \quad (3.2)$$

Considerando os seguintes coeficientes, α e β , a equação 3.2 transforma-se em uma equação quadrática (equação 3.5):

$$\alpha = (C-1)K^2 \quad (3.3)$$

$$\beta = [2 - C(1 - X_m/X_e)]K \quad (3.4)$$

$$\alpha a_w^2 + \beta a_w - 1 = 0 \quad (3.5)$$

A solução correta da equação 3.5 é obtida usando a raiz positiva da fórmula quadrática:

$$a_w = \frac{-\beta + (\beta^2 + 4\alpha)^{1/2}}{2\alpha} \quad (3.6)$$

Derivando a expressão anterior com respeito ao tempo, e somando as relações $(2\alpha a_w + \beta) = (\beta^2 + 4\alpha)^{1/2}$ e $\alpha a_w^2 = 1 - \beta a_w$, provenientes das equações 3.6 e 3.5, a primeira derivada parcial analítica da atividade de água é obtida:

$$\frac{\partial a_w}{\partial T} = \frac{(\beta a_w - 1) \frac{d\alpha}{dT} - \alpha a_w \frac{d\beta}{dT}}{\alpha (2\alpha a_w + \beta)} \quad (3.7)$$

onde,

$$\frac{d\alpha}{dT} = 2K(C-1) \frac{dK}{dT} + K^2 \frac{dC}{dT} \quad (3.8)$$

$$\frac{d\beta}{dT} = 2 \frac{dK}{dT} - \left(C \frac{dK}{dT} + K \frac{dC}{dT} \right) \left(1 - \frac{X_m}{X_e} \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{dC}{dT} = -C_0 \frac{H_m - H_n}{RT^2} \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad (3.10)$$

$$\frac{dK}{dT} = -K_0 \frac{(\lambda - H_n) - T \frac{d\lambda}{dT}}{RT^2} \exp\left(\frac{\lambda - H_n}{RT}\right) \quad (3.11)$$

3.2.5. Determinação das propriedades termodinâmicas

O calor isostérico de sorção da água (equação 3.1) foi estimado para a casca, pedicelo e polpa de banana no teor de conteúdo de umidade entre 0,001 e 0,8 kg·kg⁻¹, b.s. e temperaturas de 20 e 70°C. O cálculo foi efetuado nas temperaturas mínima e máxima de estudo com o objetivo de encontrar uma diferença significativa nos resultados para cada resíduo da banana.

A entropia diferencial foi obtida diretamente através da equação 2.17, ao contrário do método convencional, onde é obtida mediante o gráfico $\ln a_w$ vs. $1/T$, cujo resultado é uma linha reta e, da inclinação da linha e o intercepto, são calculados (q_s/R) e $(-\Delta S/R)$, respectivamente (SIMAL et al., 2007; TELIS et al., 2000; MULET et al., 1999). O método direto evita a incerteza da linearização. As atividades de água correspondem às utilizadas para o cálculo de q_s às temperaturas de 20 e 70°C.

A energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada através da equação 2.16 às temperaturas de 20 e 70°C para a casca, pedicelo e polpa de banana nanica. As atividades de água correspondem às utilizadas para o cálculo de q_s às mesmas temperaturas.

3.2.6. Estimação dos parâmetros e análise estatístico

Os parâmetros do modelo de GAB (X_m , C_0 , K_0 , H_m , H_n ; Equações 2.5, 2.6 e 2.7) foram estimados pelo ajuste das equações nos dados experimentais utilizando a função “nlinfit” do Toolbox estatístico do programa Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA), e considerando a opção de ajuste “robust”. Esta função usa o algoritmo de Gauss-Newton, com modificações Levenberg-Marquardt, que permitem a interação constante dos valores recalculando o ajuste do modelo não linear por meio dos mínimos quadrados. Os intervalos de confiança do 95% para os parâmetros estimados do modelo de GAB, foram calculados usando “nlparci”, função do Toolbox Matlab.

O coeficiente de determinação (R^2) (equação 3.12) e a raiz quadrática do erro médio quadrático ($RMSE$) (equação 3.13) foram empregados para avaliar a precisão do modelo. O parâmetro estatístico R^2 define a eficiência do modelo com a variação dos dados, e o $RMSE$ mede o erro padrão na estimativa (SHESKIN, 2004).

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^N (y_k - \bar{y})^2} \quad (3.12)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_k - y_k^*)^2 \right]^{1/2} \quad (3.13)$$

Nas equações 3.12 e 3.13, y representa os valores experimentais, y^* representa os valores estimados, \bar{y} e a média e N é o número de valores experimentais.

3.3. Curvas de secagem

3.3.1. Descrição do equipamento de secagem

O trabalho experimental de secagem foi realizado em um equipamento de convecção forçada de ar quente (Figura 3.3), 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 3.3. Secador convectivo de ar quente.

O equipamento é composto por cinco módulos interconectados (figura 3.4). O módulo um, ou sistema de extração e ventilação de ar, é regulado pelo sistema de controle elétrico, onde 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, onde podem ser ligadas e desligadas do controle elétrico para atingir às 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.

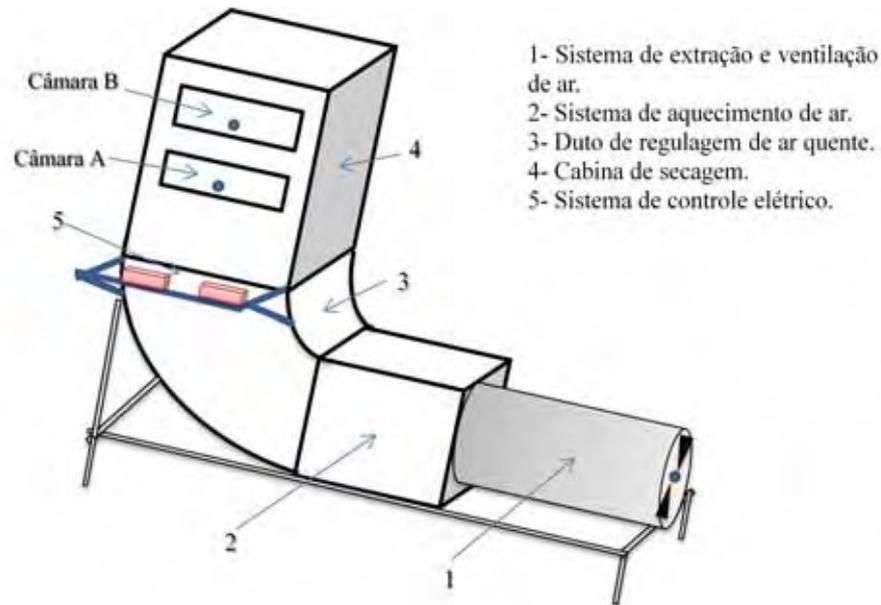


Figura 3.4. Esquema das partes do equipamento de secagem.

No módulo (4), encontra-se pouca uniformidade na chegada de ar quente do sistema, observando-se que existe uma região de maior e outra de menor temperatura. O problema parte do módulo (3), que apresenta um comprimento maior no lado esquerdo do duto, fazendo que o ar quente tenha uma trajetória maior até a cabine de secagem e diminua sua temperatura. Para um bom trabalho experimental que permita minimizar o erro no processo de secagem, propõe-se utilizar quatro termopares (modelo PENTA III, Full Gage, Brasil) na cabine de secagem, que possibilitem obter uma média entre a temperatura fria e quente, para assim não ultrapassar as temperaturas de secagem. No experimento, cinco termopares foram colocados no equipamento. Desses cinco, quatro registraram a temperatura do módulo (4), e o quinto mede a temperatura do ambiente. Dois termo-higrômetros (modelo MTH-1367, Minipa, Brasil) e dois anemômetros (modelo AN-3050, ICEL, Brasil) foram utilizados para medir a umidade relativa e velocidade de entrada de ar e saída de ar no equipamento, respectivamente. Na entrada do duto de ar, foram colocados o termo-higrômetro e anemômetro diretamente na grade para obter dados sobre o ar que está entrando diretamente no equipamento. Na saída de ar quente, foi colocado o termo-higrômetro a 10 cm de altura sobre as bandejas, a fim de obter a umidade relativa do ar de secagem em equilíbrio termodinâmico; o anemômetro foi colocado sobre a superfície de saída do ar na cabine, e foram tomadas quatro medidas por acima das bandejas.

3.3.2. Curvas de secagem de casca de banana nanica

O experimento de secagem foi realizado no equipamento de convecção forçada mencionado anteriormente. As temperaturas de secagem empregadas foram de 40, 50, 60, e 70°C, a três velocidades de ar de secagem 2,5, 1,5, e 1,0 m·s⁻¹. Cascas de banana nanica foram cortadas em quadrados de área de 3,0 cm × 3,2 cm e adequadas em 4 bandejas do equipamento de secagem cobrindo a área total destas. Para cada bandeja foram tomadas 10 amostras de casca aleatoriamente para medir sua área e espessura no começo e final da secagem, utilizando um paquímetro de precisão de 0,05 mm (figura 3.5). Após a medição, as bandejas foram colocadas no secador e foram tomados dados do peso das quatro bandejas em tempos de 10 minutos por duas horas, e de meia e uma hora até atingir peso constante. Os resultados do peso das cascas de banana para cada tempo de secagem foram expressos em base seca, multiplicando cada peso pela umidade inicial do produto em base seca (conforme o método descrito no item 3.3.1). Na análise gráfica das curvas de secagem de casca de banana, foi plotado a taxa de secagem versus a umidade em base seca para cada tempo de secagem, nas temperaturas e velocidades propostas. As temperaturas de secagem dentro da cabine, umidades relativas de entrada do ar e saída do ar quente e velocidades de ar, foram tabeladas para posterior modelagem das curvas de secagem.

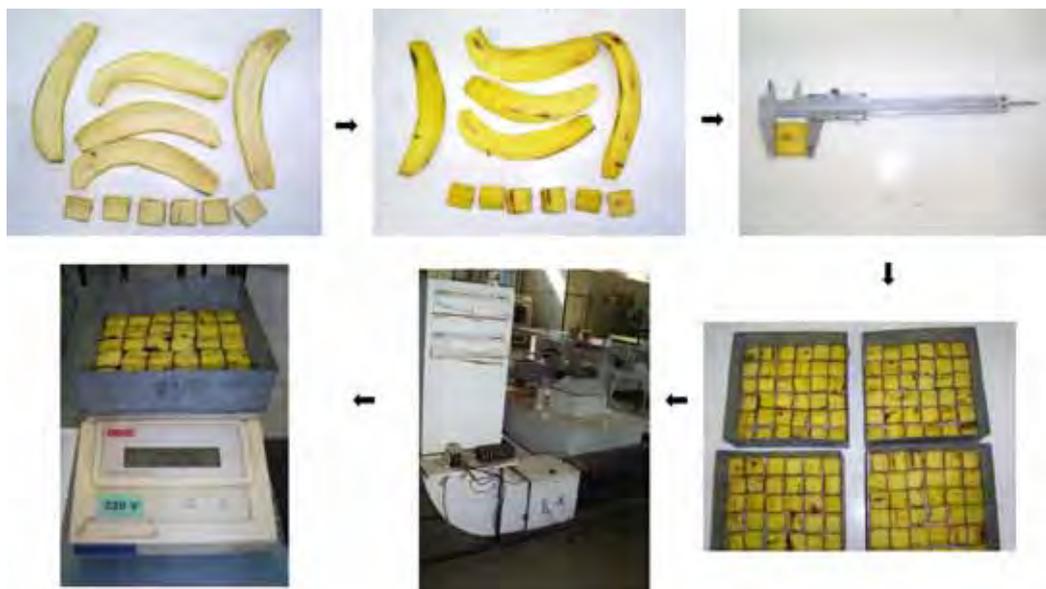


Figura 3.5. Ilustração do procedimento da experimentação de secagem para casca de banana nanica.

3.3.3. Modelagem da secagem das cascas de banana

Para a análise da cinética de secagem da banana nanica foram empregados os modelos de camada fina: Lewis (equação 2.25), Henderson-Pabis (equação 2.26) e Peleg (equação 2.27). As constantes empíricas destes modelos foram determinadas experimentalmente através das curvas experimentais de secagem às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C e velocidades de ar de 2.5, 1.5 e 1.0 m·s⁻¹.

O modelo teórico difusivo (equação 2.31) foi empregado para determinar a difusividade efetiva da água através das curvas experimentais de secagem. Do modelo foram tomadas as dez primeiras séries da solução analítica para o cálculo da D_{eff} e partindo do pressuposto de que a maior difusão de água na casca de banana ocorre no interior e não na superfície externa (considerando a dermis da casca como semipermeável), a espessura total ou inicial das amostras foi considerada para o cálculo da difusividade efetiva.

3.3.4. Determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio

O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado baseado no equilíbrio termodinâmico no sistema. Quando as bandejas chegam a peso constante é medida a umidade relativa do sistema e, através da relação $a_w = RH/100$ pode-se obter a atividade de água das amostras. Uma vez obtida a atividade de água, emprega-se o modelo de GAB (equação 2.5) para calcular a umidade de equilíbrio para cada experimentação de secagem.

3.3.5. Ferramentas de otimização e análise estatística

Os dados experimentais de secagem foram submetidos a análises de regressão não linear e de regressão polinomial utilizando o programa Excel (Microsoft Corporation ©, EUA). Os problemas de otimização apresentado nas equações 2.25 - 2.27 e equação 2.31 foram resolvidos pelo algoritmo Newtoniano, através das funções "Sensitivity Report" e "Limits Report" da ferramenta SOLVER. O "Sensitivity Report", fornece um valor ótimo para cada célula ajustável. Quando são reduzidos os valores, o coeficiente da função objetivo pode aumentar ou diminuir para determinar o melhor valor de ajuste para o modelo. O "Limits Report" dá os limites superior e inferior de cada célula ajustável mantendo o resto das células ajustáveis no seu valor atual, dentro das restrições.

O coeficiente de determinação (R^2) (equação 3.12) e a porcentagem de erro absoluto ($MA\%E$) (equação 3.14) foram empregados para avaliar a precisão do modelo. O parâmetro estatístico R^2 define a eficiência do modelo com a variação dos dados, e o $MA\%E$ mede a proximidade dos dados calculados com os experimentais.

$$MA\%E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{y - y^*}{y} \quad (3.14)$$

Na equação 3.14, y representa os valores experimentais, y^* representa os valores estimados, e N é o número de valores experimentais (SHESKIN, 2004; DANDAMRONGRAK, YOUNG, MASON, 2002).

3.4. Hidrólise ácida de casca de banana

3.4.1. Preparação das amostras

Para a hidrólise, foram utilizadas as cascas de banana dos experimentos de secagem. As amostras secas foram moídas em um moedor de facas até a obtenção de um pó de tamanho de partícula entre 50 e 150 μ m (Figura 3.6). Após da moagem, as amostras foram embaladas em frascos de vidro e armazenadas em dessecador a temperatura ambiente.



Figura 3.6. Ilustração da casca de banana seca e casca de banana em pó

3.4.2. Planejamento experimental para determinar as melhores condições de hidrólise ácida

Para a determinação das condições do processo de hidrólise ácida como uma etapa de aplicação para o aproveitamento do resíduo em processos fermentativos, foi realizado um planejamento experimental fatorial central composto 3^2 com 4 pontos axiais e 5 pontos centrais, totalizando 18 ensaios (Tabela 3.2). As variáveis independentes envolvidas no processo foram: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), quantidade de casca em pó (g) por 100 ml de ácido sulfúrico e concentração de ácido sulfúrico (%), de acordo com a tabela 3.4, enquanto o tempo e agitação do processo de hidrólise foram estabelecidos em duas horas e meia e 50 rpm respectivamente. De acordo com o efeito das variáveis independentes sobre as respostas (incremento de sólidos solúveis (%) e quantidade de açúcar total produzido ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$)) foi possível determinar as melhores condições do processo, para a casca de banana, como possível matéria prima na produção de bioetanol. Para os cálculos dos valores estatísticos e de superfície de resposta foi empregado o programa STATISTICA 7.0 (Statsoft (c), USA).

A importância da aplicação do planejamento central composto radica na adição de pontos centrais para o delineamento fatorial 3^2 , que é composto por 5 réplicas que diminuem o impacto nas estimativas deste efeito, fornecendo uma proteção contra a curvatura e, assim, permite estabelecer uma estimativa independente do erro a ser obtido (SHESKIN, 2004).

Tabela 3.2. Planejamento experimental para hidrólise de casca de banana em pó

Ensaio	Temperatura	g casca /100 ml ácido	[H ₂ SO ₄]
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Tabela 3.3. Variáveis independentes codificadas

Variável	+1,68	+1	0	-1	-1,68
Temperatura (°C)	70,0	61,9	50,0	38,1	30,0
g casca seca /100 ml ácido	14,9	12,1	8,0	4,0	1,3
[H ₂ SO ₄]	3,5	2,9	2,0	1,1	0,5

A resposta incremento de sólidos solúveis foi calculada através de medição por refratometria, empregando um refratômetro ABBE em intervalos de tempo de 15 minutos até completar o tempo de experimentação. Uma vez terminado cada experimento, foi recolhido o resíduo hidrolisado em frascos de vidro e marcados com seu respectivo numero de ensaio e, terminada a experimentação, procedeu-se a centrifugar (40.000 rpm × 10 min) cada amostra para subtrair o xarope de banana. Este xarope foi empregado para determinar o conteúdo de açúcar redutor total em cada ensaio através do método espectrofotométrico DNS (ácido 3,5-Dinitrosalicílico) a $\lambda = 540\text{nm}$, empregando uma curva padrão de glicose de concentração entre 0,0 e 0,9 mg·ml⁻¹ (Método modificado e padronizado da AOAC 922.28).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química dos resíduos de banana nanica

A tabela 4.1. mostra os resultados obtidos das análises físico-químicas dos resíduos de banana nanica (polpa, casca, pedúnculo e pedicelo) com seus respectivos erros do desvio-padrão.

Tabela 4.1. Composição centesimal para casca, pedicelo, pedúnculo e polpa de banana tipo nanica.

Análise	Resíduos ^a			
	Polpa	Casca	Pedúnculo	Pedicelo
Umidade (%)	73,09±0,89	91,17±0,07	92,90±0,13	92,44±0,07
Matéria seca (%)	26,90±0,00	8,82±0,00	7,09±0,00	7,55±0,00
Proteína (%)	1,50±0,54	2,17±0,62	1,62±0,16	1,68±0,54
Cinza (%)	0,71±0,01	1,32±0,01	1,82±0,12	1,61±0,02
Lipídeos (%)	0,11± 0,01	0,92±0,01	1,03±0,04	1,02±0,02
Carboidratos totais (%)	25,57±0,00	4,40±0,00	2,62±0,00	3,24±0,00

^a Erro do desvio padrão.

Os resultados obtidos acima mostram valores similares aos encontrados por Velásquez-Arredondo et al. (2010) e Brent-Hammond et al. (1996).

O alto conteúdo de umidade e carboidratos totais para polpa, casca, pedicelo e pedúnculo de banana nanica mostra a vulnerabilidade desses produtos à deterioração por causas microbiológicas ou enzimáticas. Zhang, P. et al. (2005) investigou as mudanças durante o amadurecimento de bananas com respeito às propriedades físicas e químicas do amido, assim como seu teor de açúcares redutores e sacarose, encontrando que com a degradação do amido o teor de sacarose aumenta, sendo precedido do acúmulo de glicose e frutose. Estes resultados sugerem que a principal causa de deterioro destes resíduos devesse ao amolecimento da estrutura pela perda de água seguida de uma destruição do amido por via enzimática.

4.2. Isotermas de desorção

Os resultados experimentais para casca, pedicelo, e polpa de banana nanica, com seu correspondente desvio-padrão, são ilustrados na tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. O conteúdo de umidade de equilíbrio encontra-se na faixa de 0,001 e 6,360 kg·kg⁻¹ b.s. para a faixa de atividade de água considerada. Os dados das isotermas de desorção para cada resíduo (Figura 4.1) indicam curvas características de produtos com alto conteúdo de açúcar e água, em altos níveis de umidade relativa (curvas tipo III) (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007; BRUNAUER et al., 1940).

Tabela 4.2. Conteúdos de umidades de equilíbrio experimentais^a para casca de banana nanica às temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

<i>T</i>	<i>a_w</i>	<i>X_e</i>	<i>T</i>	<i>a_w</i>	<i>X_e</i>	<i>T</i>	<i>a_w</i>	<i>X_e</i>
20	0,070	0,006±0,000	30	0,069	0,006±0,000	40	0,066	0,005±0,000
	0,113	0,010±0,000		0,112	0,010±0,000		0,111	0,009±0,000
	0,246	0,025±0,001		0,223	0,025±0,001		0,206	0,019±0,000
	0,331	0,037±0,001		0,324	0,038±0,001		0,319	0,035±0,001
	0,446	0,062±0,001		0,439	0,064±0,001		0,432	0,057±0,000
	0,547	0,096±0,003		0,526	0,090±0,003		0,506	0,076±0,001
	0,655	0,160±0,002		0,635	0,171±0,002		0,615	0,132±0,001
	0,754	0,305±0,003		0,756	0,326±0,004		0,753	0,295±0,001
	0,853	0,904±0,019		0,835	0,692±0,019		0,820	0,532±0,007
0,907	6,360±0,107	0,900	4,774±0,058	0,893	2,604±0,054			
50	0,059	0,004±0,000	60	0,045	0,002±0,000	70	0,02	0,001±0,000
	0,110	0,007±0,000		0,110	0,006±0,000		0,110	0,005±0,000
	0,189	0,013±0,001		0,175	0,011±0,000		0,162	0,009±0,000
	0,314	0,024±0,000		0,307	0,023±0,000		0,294	0,018±0,001
	0,432	0,045±0,001		0,432	0,040±0,000		0,432	0,033±0,000
	0,489	0,057±0,003		0,473	0,048±0,001		0,458	0,036±0,001
	0,599	0,095±0,001		0,59	0,080±0,002		0,587	0,070±0,000
	0,746	0,217±0,004		0,74	0,190±0,002		0,739	0,153±0,003
	0,809	0,375±0,013		0,800	0,317±0,009		0,795	0,237±0,006
0,884	1,428±0,023	0,876	0,950±0,009	0,870	0,750±0,026			

^aDesvio padrão para as três triplicatas, *T*: temperatura (°C), *X_e*: umidade de equilíbrio experimental (kg·kg⁻¹ b.s.), *a_w*: atividade de água (adimensional).

Tabela 4.3. Conteúdos de umidades de equilíbrio experimentais^a para pedicelo de banana nanica às temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

T	a_w	X_e	T	a_w	X_e	T	a_w	X_e
20	0,070	0,006±0,000	30	0,069	0,005±0,000	40	0,066	0,005±0,000
	0,113	0,009±0,000		0,112	0,009±0,000		0,111	0,008±0,000
	0,246	0,023±0,001		0,223	0,025±0,001		0,206	0,018±0,000
	0,331	0,034±0,000		0,324	0,034±0,000		0,319	0,033±0,000
	0,446	0,056±0,000		0,439	0,057±0,001		0,432	0,053±0,000
	0,547	0,087±0,002		0,526	0,076±0,003		0,506	0,068±0,001
	0,655	0,144±0,002		0,635	0,168±0,002		0,615	0,124±0,001
	0,754	0,283±0,002		0,756	0,288±0,004		0,753	0,274±0,002
	0,853	0,857±0,009		0,835	0,592±0,016		0,820	0,480±0,004
0,907	5,910±0,028	0,900	4,700±0,057	0,893	2,420±0,009			
50	0,059	0,004±0,000	60	0,045	0,002±0,000	70	0,020	0,010±0,000
	0,110	0,007±0,000		0,110	0,005±0,000		0,110	0,005±0,000
	0,189	0,012±0,001		0,175	0,009±0,001		0,162	0,008±0,000
	0,314	0,023±0,000		0,307	0,023±0,001		0,294	0,016±0,000
	0,432	0,040±0,001		0,432	0,035±0,001		0,432	0,030±0,000
	0,489	0,053±0,002		0,473	0,042±0,003		0,458	0,032±0,000
	0,599	0,088±0,001		0,590	0,068±0,001		0,587	0,062±0,000
	0,746	0,197±0,004		0,740	0,187±0,007		0,739	0,141±0,001
	0,809	0,348±0,012		0,800	0,280±0,018		0,795	0,222±0,002
0,884	1,282±0,021	0,876	0,839±0,029	0,870	0,689±0,002			

^aDesvio padrão para as três triplicatas, T : temperatura (°C), X_e : umidade de equilíbrio experimental ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ b.s.), a_w : atividade de água (adimensional).

Para a casca e pedicelo da banana nanica (Tabela 4.2 e 4.3, Figura 4.1), à temperatura de 20°C, à $a_w = 0,907$, foram obtidos valores de conteúdo de umidade de equilíbrio de 6,360 e 5,910 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (b.s.) respectivamente. Esses valores diminuem quando a temperatura aumenta, e para a temperatura de 70°C e $a_w = 0,870$ os valores do conteúdo de umidade de equilíbrio são de 0,750 e 0,689 (b.s.) para casca e pedicelo respectivamente. Estes resíduos estão compostos em sua maioria por celulose e hemicelulose e, a baixas temperaturas, quando a pressão de saturação é pequena no sistema, favorece que os produtos tenham melhor capacidade de intumescimento e possam absorver mais água (GOMEZ-CARRACEDO et al., 2010). Com a finalidade de explicar a forte relação entre a temperatura e a atividade de água, algumas pesquisas indicam que a diminuição do conteúdo de umidade é devido ao incremento do estado de excitação das moléculas da água a altas temperaturas, aumentando a distâncias entre as moléculas, reduzindo assim suas forças atrativas. Outros estudos sugerem que o

aumento da temperatura causa incorporação de água, que reduz o número de sítios ativos e promove mudanças físicas ou químicas no material de estudo (SAMAPUNDO et al., 2007; AL-MUHTASEB et al., 2002).

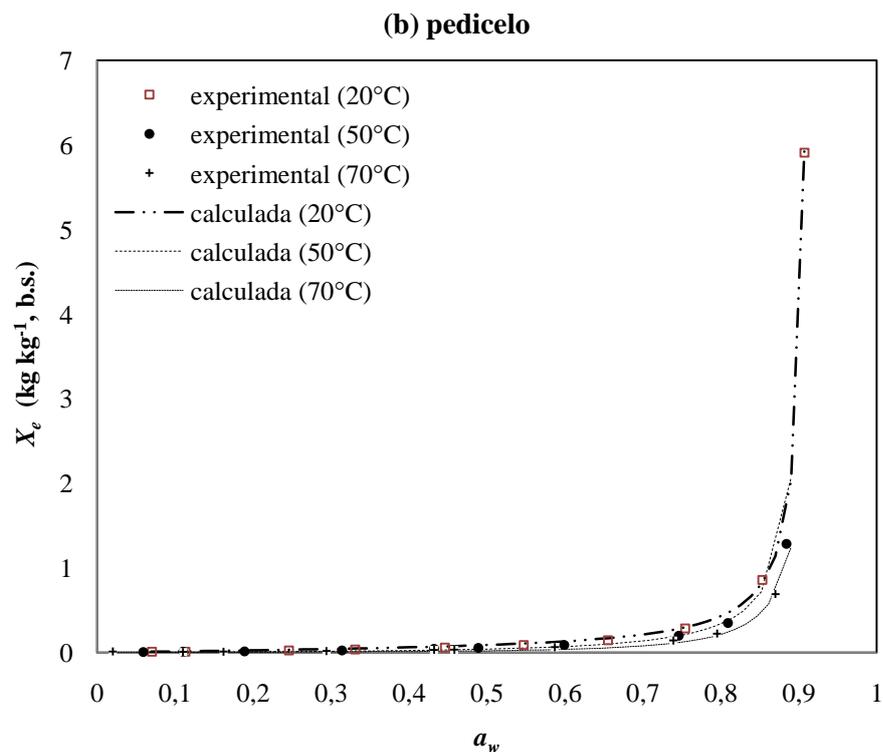
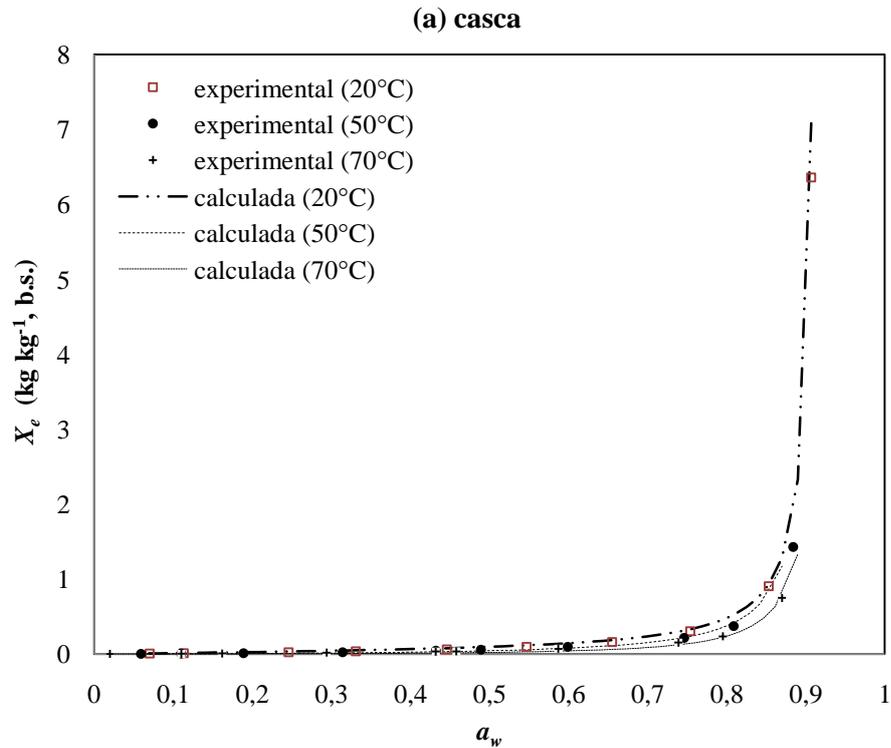
Tabela 4.4. Conteúdos de umidades de equilíbrio experimentais^a para polpa de banana nanica às temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C.

T	a_w	X_e	T	a_w	X_e	T	a_w	X_e
20	0,070	0,015±0,000	30	0,069	0,011±0,000	40	0,066	0,009±0,000
	0,113	0,025±0,001		0,112	0,018±0,001		0,111	0,015±0,000
	0,246	0,056±0,000		0,223	0,045±0,001		0,206	0,032±0,000
	0,331	0,079±0,001		0,324	0,063±0,001		0,319	0,056±0,000
	0,446	0,118±0,001		0,439	0,099±0,002		0,432	0,089±0,001
	0,547	0,164±0,001		0,526	0,129±0,005		0,506	0,114±0,001
	0,655	0,234±0,003		0,635	0,223±0,001		0,615	0,182±0,002
	0,754	0,354±0,003		0,756	0,327±0,006		0,753	0,325±0,002
	0,853	0,848±0,017		0,835	0,737±0,020		0,820	0,735±0,013
0,907	1,514±0,010	0,900	1,734±0,033	0,893	1,526±0,009			
50	0,059	0,007±0,000	60	0,045	0,004±0,000	70	0,020	0,001±0,016
	0,110	0,012±0,000		0,110	0,010±0,000		0,110	0,008±0,000
	0,189	0,022±0,001		0,175	0,017±0,001		0,162	0,014±0,000
	0,314	0,042±0,001		0,307	0,035±0,001		0,294	0,029±0,001
	0,432	0,078±0,002		0,432	0,068±0,002		0,432	0,056±0,001
	0,489	0,097±0,004		0,473	0,080±0,003		0,458	0,061±0,001
	0,599	0,154±0,001		0,590	0,134±0,002		0,587	0,126±0,002
	0,746	0,292±0,005		0,740	0,267±0,003		0,739	0,240±0,001
	0,809	0,688±0,019		0,800	0,637±0,016		0,795	0,558±0,008
0,884	1,341±0,027	0,876	1,161±0,023	0,870	1,080±0,036			

^aDesvio padrão para as três triplicatas, T : temperatura (°C), X_e : umidade de equilíbrio experimental ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ b.s.), a_w : atividade de água (adimensional).

Os dados experimentais das isotermas de desorção para polpa de banana (Tabela 4.4, Figura 4.1) não mostraram diferenças significativas no conteúdo de umidade de equilíbrio às atividades de água correspondentes com o incremento da temperatura. O conteúdo de umidade de equilíbrio para este produto encontra-se entre 0,001 e 1,734 (b.s.) às atividades de água entre 0,002 e 0,900 na faixa de temperatura de 20 e 70°C. Resultados similares foram publicados por Yan et al., (2008b), obtendo conteúdos de umidade de equilíbrio entre 0,001 e 1,4 (b.s.), às atividades de água entre 0,060 e 0,870 e temperaturas de 20, 30 e 40°C. Às temperaturas de 50, 60 e 70°C, foram observados conteúdos de umidade de equilíbrio baixos, que podem ser explicadas devido ao incremento da solubilidade de grandes quantidades de

açúcar cristalizado na polpa de banana. A relação conteúdo de umidade/temperatura tem um importante papel nas reações químicas e microbiológicas a fim de prevenir uma rápida deterioração em produtos com altos conteúdos de açúcar e água (TELIS et al., 2000; YAN et al., 2008a; YAN et al., 2008b).



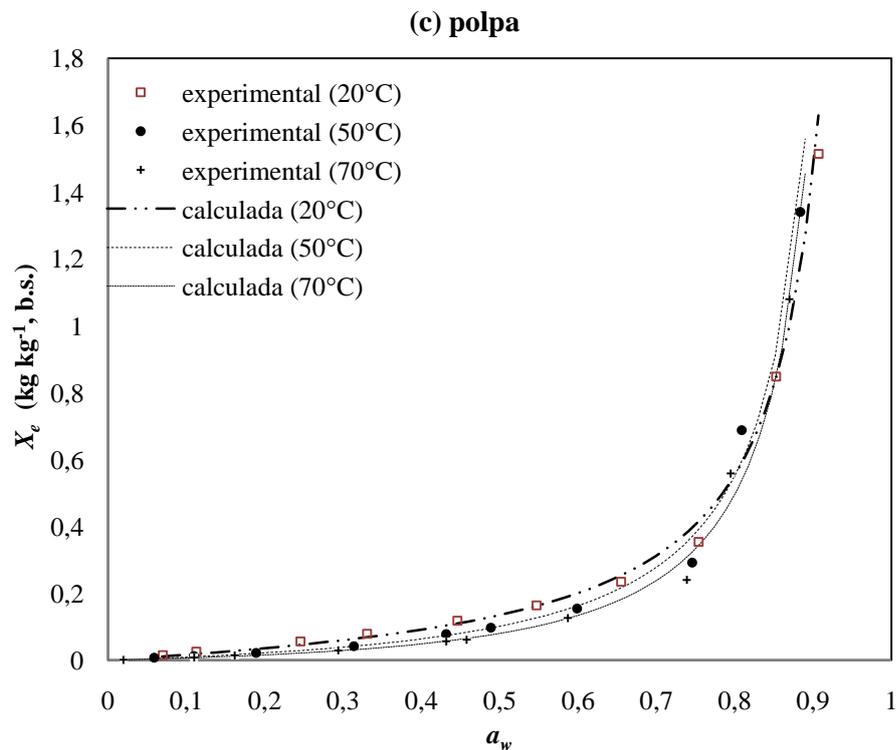


Figura 4.1. Isotermas de sorção experimentais e calculadas (com o modelo de GAB) para (a) casca, (b) pedicelo, (c) polpa de banana nanica às temperaturas de 20, 50 e 70°C.

4.3. Avaliação das isotermas de desorção com o modelo de GAB

Os resultados dos parâmetros para o modelo de GAB e as validações estatísticas são mostrados na tabela 4.5. Os resultados estatísticos mostram um coeficiente de determinação de 97,79% para a casca, 97,06% para o pedicelo e 98,83% para a polpa, indicando uma concordância satisfatória entre os valores experimentais e os calculados. Os intervalos de confiança para os parâmetros do modelo de GAB, com um nível de confiança de 95% são mostrados na tabela 4.6.

Os parâmetros obtidos do modelo de GAB para as isotermas de desorção da casca, pedicelo e polpa de banana nanica, nas temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C, junto com sua respectiva avaliação estatística são mostradas na tabela 4.7.

Tabela 4.5. Resultados dos parâmetros estimados do modelo de GAB e validação estatística.

Resíduo	Parâmetros					R^2	RMSE
	X_m	C_0	K_0	H_m	H_n		
Casca	$6,567 \times 10^{-2}$	$1,326 \times 10^{-7}$	192,1	96,68	56,79	97,79	0,1571
Pedículo	$5,904 \times 10^{-2}$	$8,502 \times 10^{-8}$	195,1	97,82	56,83	97,06	0,1713
Polpa	$1,138 \times 10^{-1}$	$1,123 \times 10^{-3}$	221,4	74,42	57,28	98,83	0,0462

X_m : unidade de equilíbrio da monocamada ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), C_0 e K_0 : parâmetros do modelo de GAB (adimensional), H_m : calor de sorção da monocamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), H_n : calor de sorção da multicamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabela 4.6. Intervalos de confiança para os parâmetros do modelo de GAB.

Resíduo	95% Intervalos de confiança				
	X_m	C_0	K_0	H_m	H_n
Casca	$3,857 \times 10^{-2}$	$-2,746 \times 10^{-6}$	173,0	35,56	56,55
	$9,277 \times 10^{-2}$	$3,012 \times 10^{-6}$	211,3	157,80	57,03
Pedículo	$2,915 \times 10^{-2}$	$-2,134 \times 10^{-6}$	173,1	24,24	56,56
	$8,893 \times 10^{-3}$	$2,304 \times 10^{-6}$	217,2	171,41	57,10
Polpa	0,0857	$-3,965 \times 10^{-3}$	209,4	61,70	57,14
	0,1418	$6,210 \times 10^{-3}$	233,3	87,14	57,42

X_m : unidade de equilíbrio da monocamada ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), C_0 e K_0 : parâmetros do modelo de GAB (adimensional), H_m : calor de sorção da monocamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), H_n : calor de sorção da multicamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabela 4.7. Parâmetros estimados e avaliação estatística do modelo de GAB, nas temperaturas entre 20 e 70°C.

Resíduo	$T(^{\circ}\text{C})$	Parâmetros			R^2	RMSE
		X_m	C	K		
Casca	20	$6,567 \times 10^{-2}$	1,015	1,0924	99,98	0,2440
	30	$6,567 \times 10^{-2}$	0,992	1,0926	99,90	0,2833
	40	$6,567 \times 10^{-2}$	0,598	1,0928	99,99	0,0125
	50	$6,567 \times 10^{-2}$	0,372	1,0929	99,89	0,1105
	60	$6,567 \times 10^{-2}$	0,238	1,0931	99,14	0,1129
	70	$6,567 \times 10^{-2}$	0,157	1,0797	99,76	0,0176
Pedicelo	20	$5,904 \times 10^{-2}$	1,715	1,0916	99,99	0,0172
	30	$5,904 \times 10^{-2}$	0,985	1,0924	99,72	0,3983
	40	$5,904 \times 10^{-2}$	0,586	1,0931	99,98	0,0206
	50	$5,904 \times 10^{-2}$	0,360	1,0938	99,80	0,1102
	60	$5,904 \times 10^{-2}$	0,228	1,0944	98,72	0,1158
	70	$5,904 \times 10^{-2}$	0,148	1,0814	99,73	0,0182
Polpa	20	$1,138 \times 10^{-1}$	1,272	1,0296	99,76	0,0421
	30	$1,138 \times 10^{-1}$	1,009	1,0366	99,41	0,0548
	40	$1,138 \times 10^{-1}$	0,812	1,0432	99,42	0,0351
	50	$1,138 \times 10^{-1}$	0,663	1,0495	98,94	0,0441
	60	$1,138 \times 10^{-1}$	0,547	1,0554	98,27	0,0606
	70	$1,138 \times 10^{-1}$	0,457	1,0478	98,99	0,0348

Para o parâmetro estimado X_m (constante na faixa de temperatura entre 20 e 70°C) foram calculados valores de $6,567 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para casca, $5,904 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para pedicelo e $1,138 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para polpa. Por outra parte, para os três resíduos de banana nanica foi observado que os valores do parâmetro C decrescem com o aumento da temperatura, e os valores do parâmetro K aumentam quando a temperatura incrementa. Para todos os resíduos, o valor da constante K é menor que um, o que indica que existe uma diferença na entalpia livre das moléculas do sorbato no líquido puro e o segundo estado de absorção, uma camada por acima da monocamada (BASU et al., 2006).

O calor de sorção da monocamada (H_m) foi de 96,68, 97,82 e 74,42 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para casca, pedicelo e polpa respectivamente (usando valores de λ entre 44,2 e 42,0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que correspondem à faixa de temperatura entre 20-70°C). Valores com essa mesma ordem de grandeza foram obtidos por outros autores: 97,0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para abacaxi (SIMAL et al., 2007), 50,6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para amora (MULET et al., 2002) e 43,0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para casca de limão (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008). Para o valor estimado do calor de sorção da multicamada (

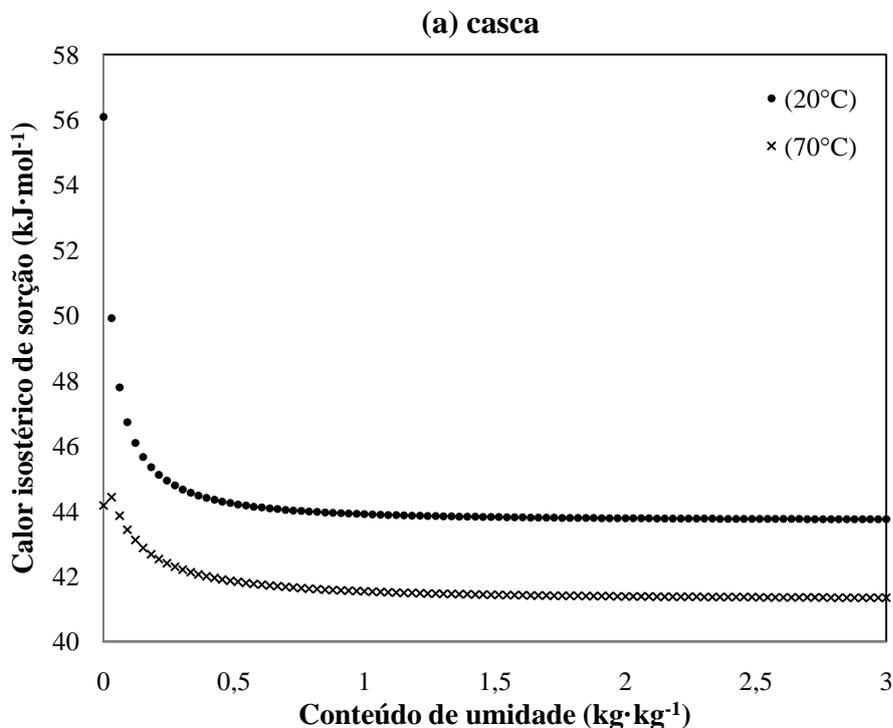
H_n) foram encontrados valores de 56,79, 56,83 e 57,28 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para casca, pedicelo e polpa respectivamente. Estes valores são próximos, o que é consistente com a teoria que sugere que o estado das moléculas do sorbato na segunda camada e camadas superiores é igual, diferenciando-se daquelas que estão em estado líquido (AL-MUHTASEB, et al., 2002).

4.4. Propriedades termodinâmicas

4.4.1. Calor isostérico de sorção

A equação de Clausius-Clapeyron foi empregada para calcular o calor isostérico de sorção para a casca, pedicelo e polpa de banana nanica, através do modelo de GAB.

A figura 4.2. mostra os calores isostéricos de sorção obtidos para os três resíduos nas temperaturas de 20 e 70°C. Na figura são observados valores similares para casca, pedicelo e polpa de banana nanica, um perto do outro. Estes resultados concordam com os publicados na literatura sobre a proximidade dos calores isostéricos de sorção quando são estimados pelo método empregado (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008; YAN et al., 2008b).



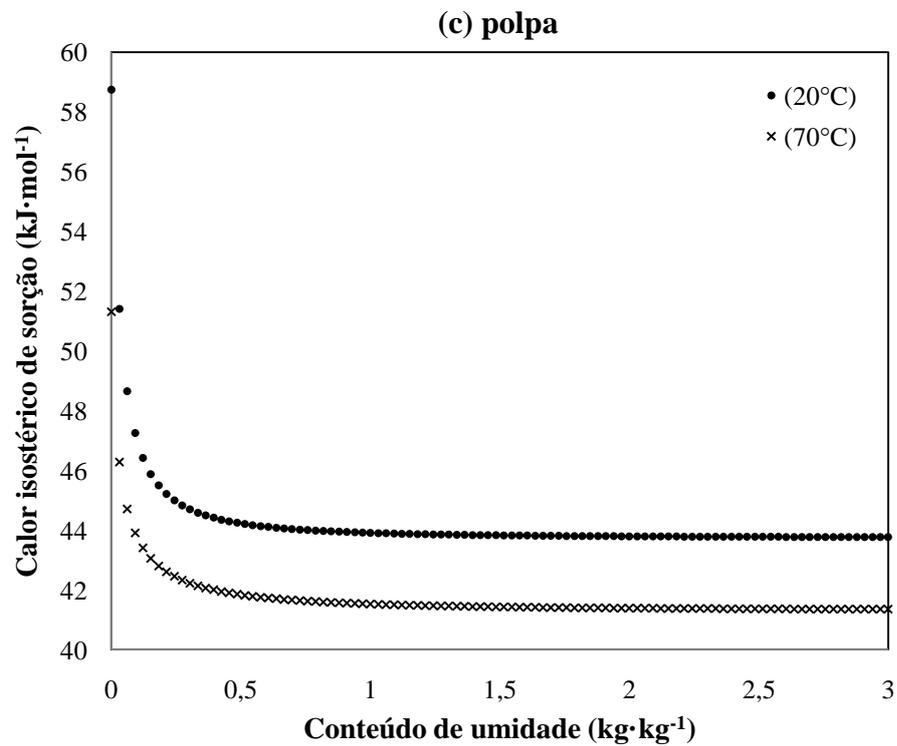
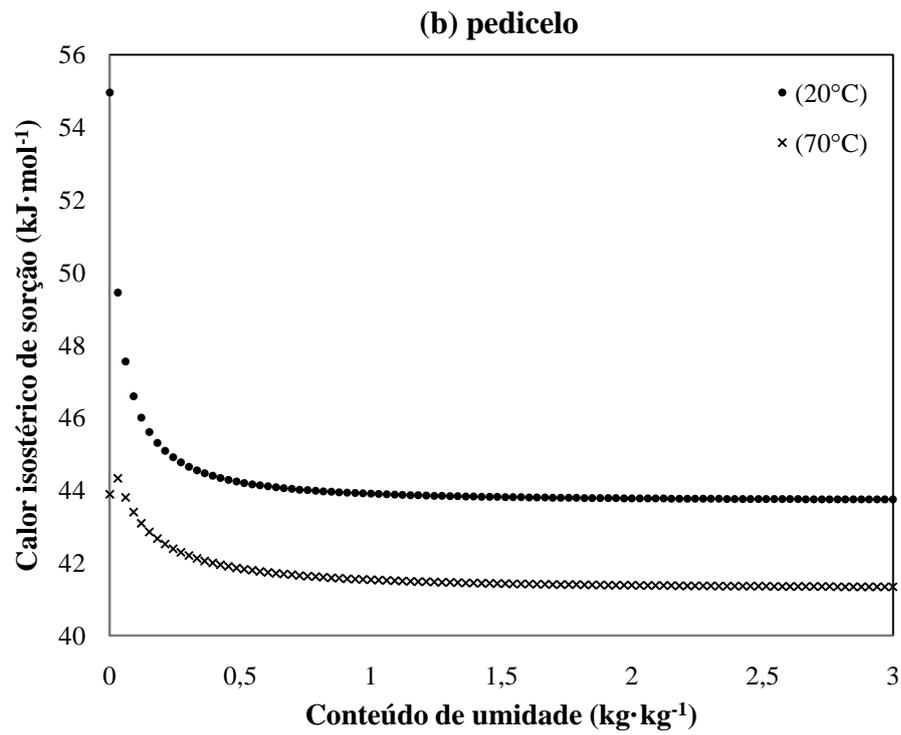
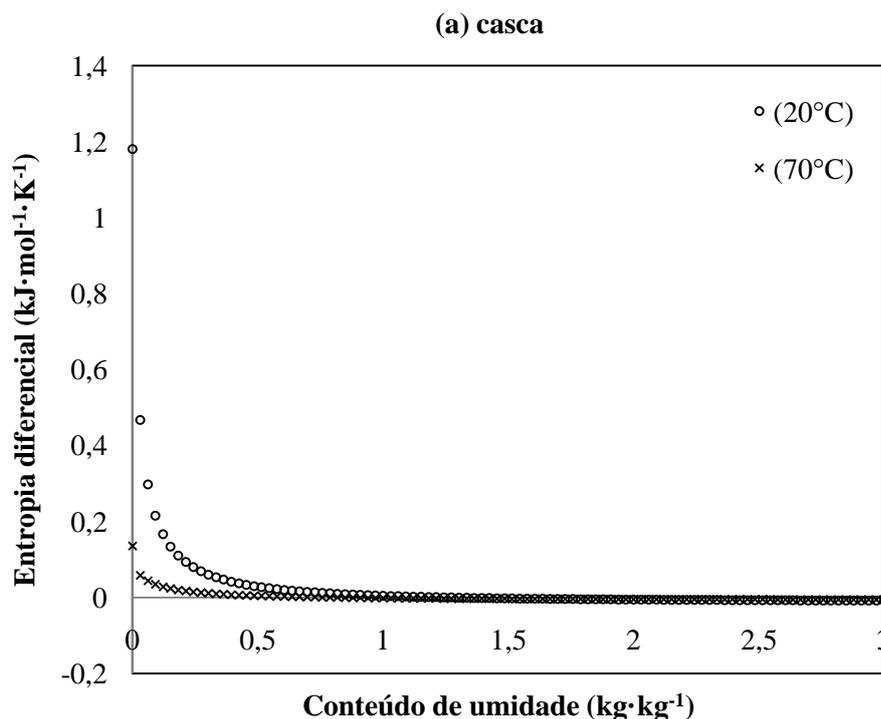


Figura 4.2. Calor isostérico de sorção para a desorção da água na (a) casca, (b) pedicelo, (c) polpa de banana nanica, às temperaturas de 20 e 70°C , como função do conteúdo de umidade.

Na figura 4.2. observa-se que o calor isostérico de sorção diminui com o aumento do conteúdo de umidade, e para teores de umidade superior a $0,5 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (b.s.). estes valores chegam perto à energia de vaporização da água pura. Isto pode ser quantitativamente explicado pelo fato de que a baixos conteúdos de umidade a sorção ocorre nos sítios ativos disponíveis, dando origem a uma grande interação energética. Os valores iniciais do calor isostérico de sorção podem ter sido resultado da quimisorção dos grupos polares. Os valores do q_s são maiores que zero em cada conteúdo de umidade, mas tendem a zero quando o conteúdo de umidade aumenta (TELIS et al., 2000; MULET et al., 1999).

4.4.2. Entropia diferencial

A figura 4.3. apresenta a evolução da entropia diferencial com o conteúdo de umidade às temperaturas de 20 e 70°C para os três resíduos de banana nanica.



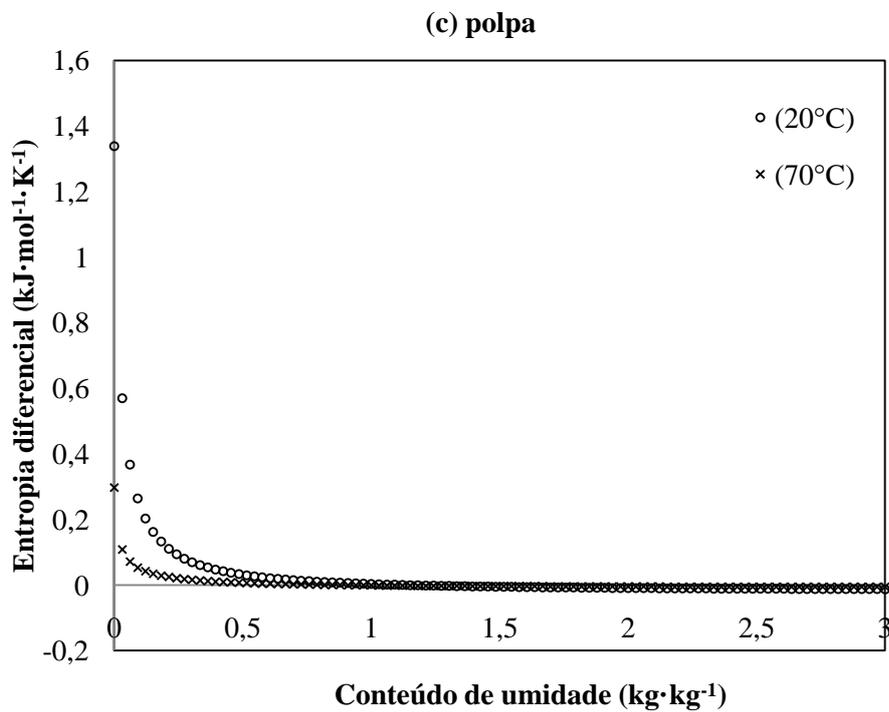
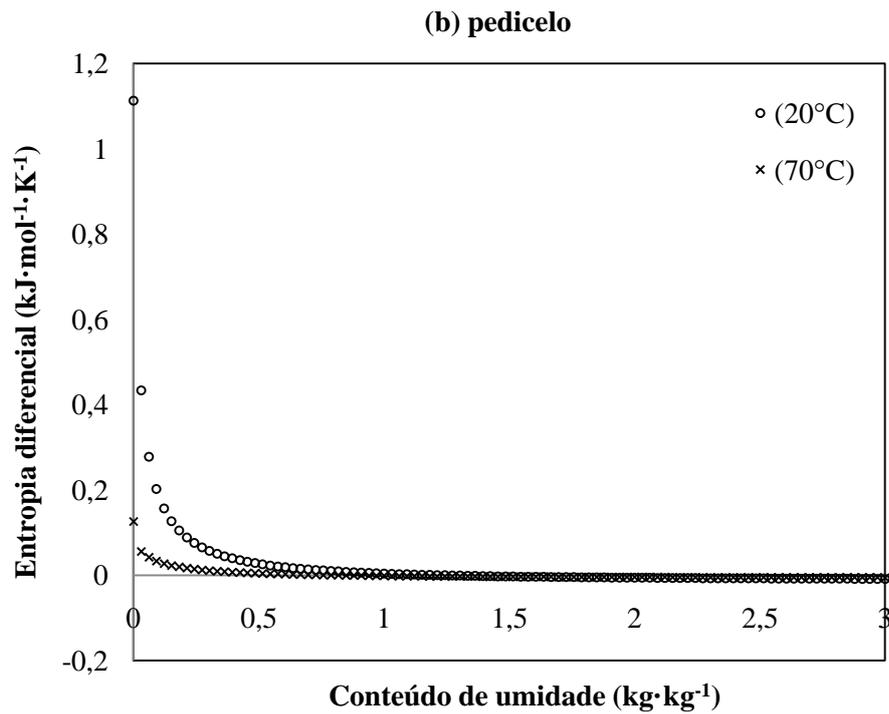


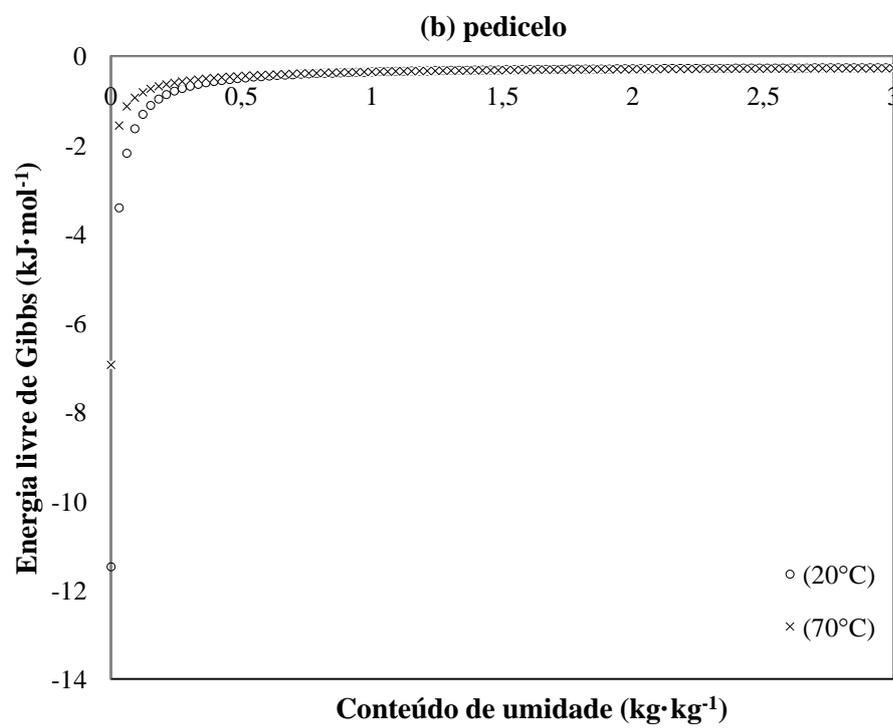
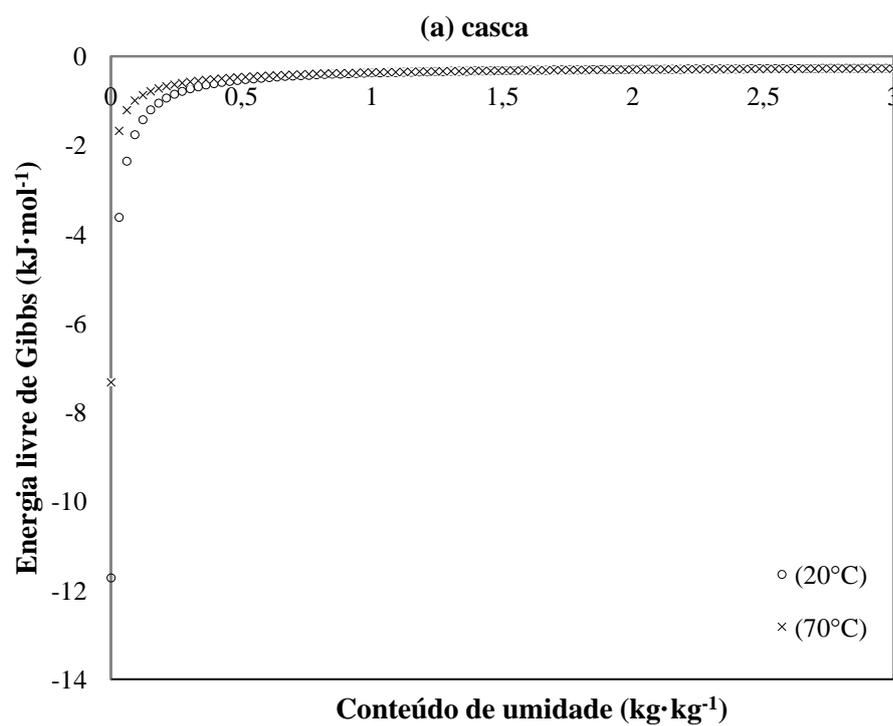
Figura 4.3. Entropia diferencial para a desorção da água na (a) casca, (b) pedicelo, (c) polpa de banana nanica, às temperaturas de 20 e 70°C, como função do conteúdo de umidade.

A entropia diferencial representa a soma algébrica da entropia integral em um nível de hidratação particular, além da mudança da ordem ou desordem quando novas moléculas de água são absorvidas pelo sistema no mesmo nível de hidratação. Se os valores do conteúdo de umidade da entropia mínima integral e a entropia diferencial são diferentes, este nível de hidratação em particular na mínima entropia diferencial não pode ser considerada como o máximo ponto de estabilidade, porque nem todos os sítios ativos disponíveis foram ocupados por um conteúdo de água em particular e, portanto, é possível obter a partir deste ponto, menores mudanças diferenciais que proporcionam uma melhor organização das moléculas de água absorvidas nos alimentos (SIMAL et al., 2007; TELIS et al., 2000). O conteúdo de água na mínima entropia diferencial neste caso foi semelhante aos valores da monocamada de GAB, porque a mudança de entropia máxima foi provocada pela sorção de água nos sítios mais ativos. O valor da monocamada é correspondente à saturação dos grupos polares da água adsorvida nos sítios mais ativos.

4.4.3. Energia livre de Gibbs

Na figura 4.4. podem-se observar curvas bem fechadas para todos os resíduos nas temperaturas de 20 e 70°C, mostrando valores muito similares de ΔG em toda a faixa de conteúdo de umidade estudada, sendo todos estes valores menores que zero. Os resultados de ΔG indicam que o processo ocorre espontaneamente (SIMAL et al., 2007; KRUG et al., 1976a; KRUG et al., 1976b). Por outra parte, os valores obtidos mostram que todas as reações que acontecem na microestrutura dos produtos permanecem estáveis para toda a faixa de temperatura de 20 a 70°C. Em termos gerais, as figuras 4.2 e 4.3. mostram uma forte interação ou ligação intramolecular (relacionado à entalpia), que conduzirá a uma maior redução dos graus de liberdade no sistema e, conseqüentemente, a uma maior ordem neste (relacionado à entalpia). Essa relação pode permitir a aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia nos três resíduos estudados, sendo que a taxa de reação deve ser semelhante para todas as reações envolvidas nas temperaturas avaliadas.

A existência da teoria da compensação implica que apenas um mecanismo de reação é seguido por todos os membros da série de reação e, portanto, uma avaliação confiável da relação isocinética ajuda elucidar os mecanismos de reação (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008).



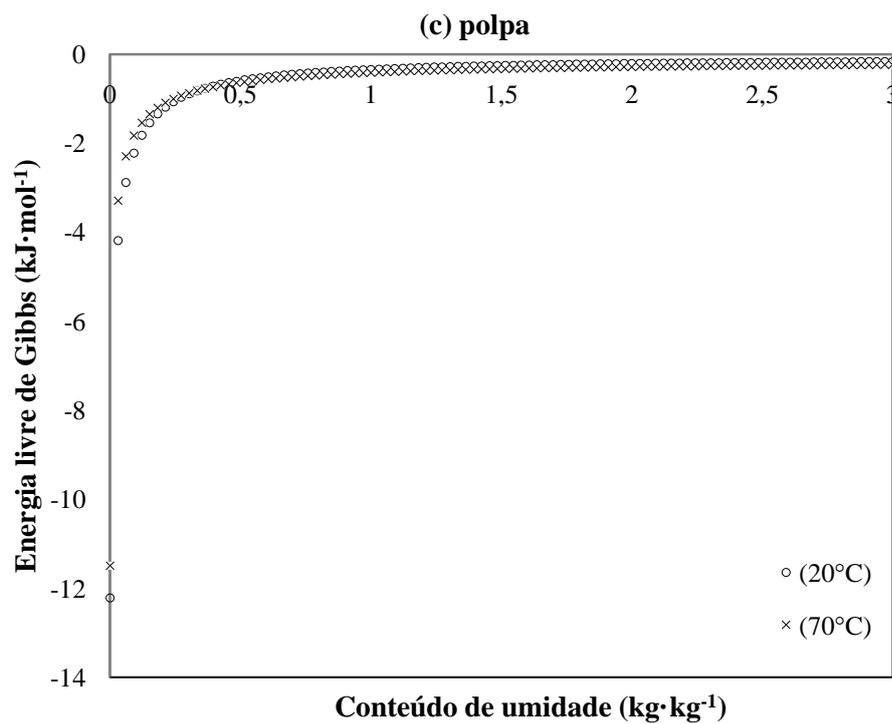


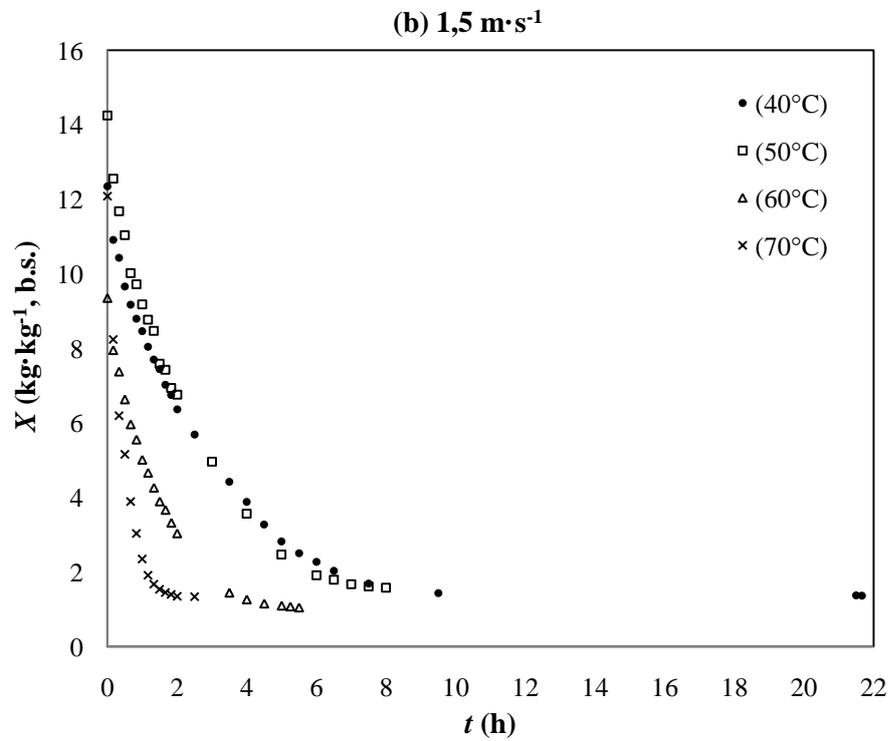
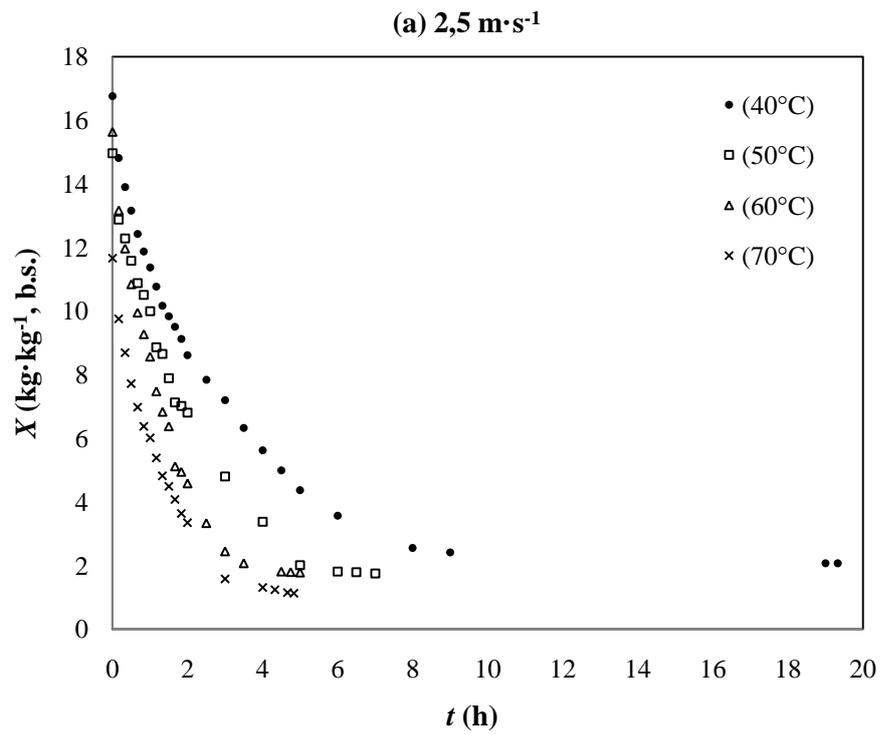
Figura 4.4. Energia livre de Gibbs para a desorção da água na (a) casca, (b) pedicelo, (c) polpa de banana nanica, às temperaturas de 20 e 70°C , como função do conteúdo de umidade.

4.5. Curvas de secagem para casca de banana nanica

Foram realizados os experimentos de secagem para casca de banana nanica, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, com uma variação de temperatura de aproximadamente 2°C, e velocidades de ar de 2,5, 1,5 e 1,0 m·s⁻¹, com uma variação de velocidade de, aproximadamente, 0,1m·s⁻¹. Os resultados obtidos das curvas de secagem são representados graficamente nas figuras 4.5, onde é ilustrada a umidade (X) (kg·kg⁻¹) ao longo do tempo para cada temperatura e velocidade de secagem.

Para uma velocidade de ar de 2,5 m·s⁻¹ (ver figura 4.5 (a)), observa-se que a secagem a temperatura de 40°C, apresenta o maior período (19,3 h) em comparação com as temperaturas de 50, 60 e 70°C, onde obtiveram-se tempos de secagem de 7,0, 5,0 e 4,8 h respectivamente. As temperaturas de secagem de 60 e 70°C forneceram os menores tempos de secagem, com uma inclinação mais pronunciada de suas curvas, em relação às temperaturas de 40 e 50°C no início da secagem, indicando que a maior quantidade de água evaporada do produto acontece nos tempos de 0 a 2,5 h.

A figura 4.5 ((b) e (c)) mostram uma tendência parecida às curvas de secagem na velocidade de 2,5 m·s⁻¹, sendo que para as velocidades de 1,5 e 1,0 m·s⁻¹, à temperatura de 40°C, os tempos de secagem foram de 21.7 e 20.0 h, respectivamente, observando-se que a velocidade de ar não influencia no processo. Existe uma maior inclinação das curvas nas velocidades de 1,5 e 1,0 m·s⁻¹, para as temperaturas de 60 e 70°C, onde a maior quantidade de água evaporada na casca ocorre no intervalo de tempo de 0,0 a 1,5 h.



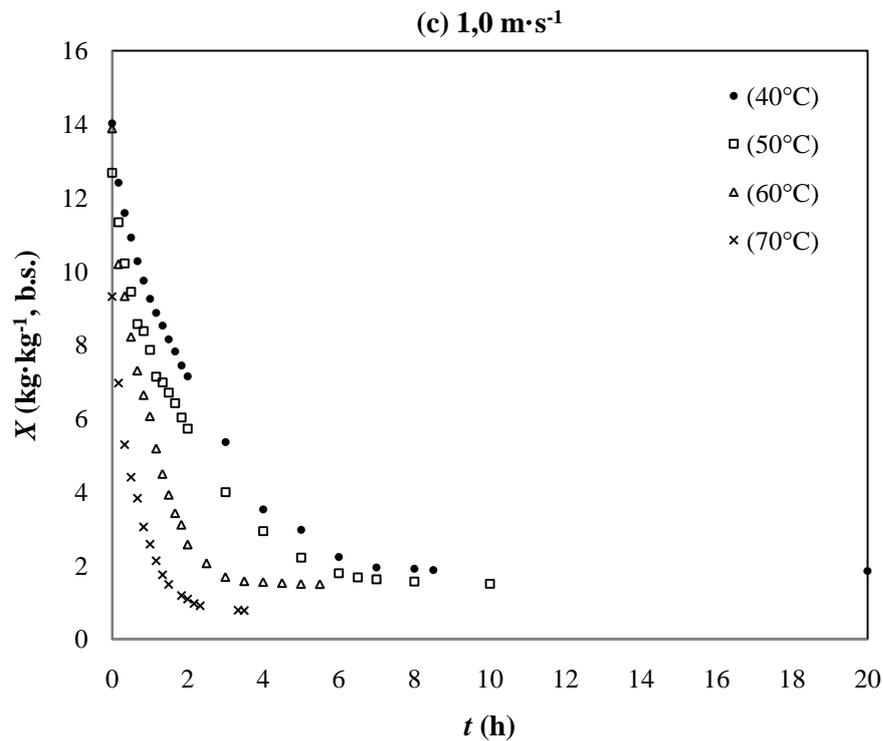


Figura 4.5. Curvas de secagem para casca de banana nanica, às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C \pm 2°C, e velocidades de ar de (a) 2,5, (b) 1,5, (c) 1,0 m·s⁻¹ \pm 0,1 m·s⁻¹.

Para o processo de secagem, nas três velocidades (2,5, 1,5, 1,0 m·s⁻¹), às quatro temperaturas (40, 50, 60 e 70°C), observa-se que em temperaturas altas, o tempo de secagem é menor, e a influência da velocidade de ar é mínima. Segundo Mujumdar (2006), o processo pode-se classificar como adiabático, já que toda a energia aplicada (convectivamente do ar para o produto) chega até a casca, evaporando a água contida em seu interior. À medida que a temperatura de secagem aumenta, maiores são os mecanismos difusivos atuando no interior da casca, obtendo-se maior quantidade de sítios ativos na superfície de evaporação, sendo notável a diminuição do tempo de secagem nas temperaturas de 60 e 70°C (RIZVI, 2005). Para as cascas de banana, estes mecanismos difusivos são favorecidos pela geometria (por ser uma placa plana quando se abre na largura), facilitando que o ar quente se distribua mais homogeneamente por toda a área de secagem.

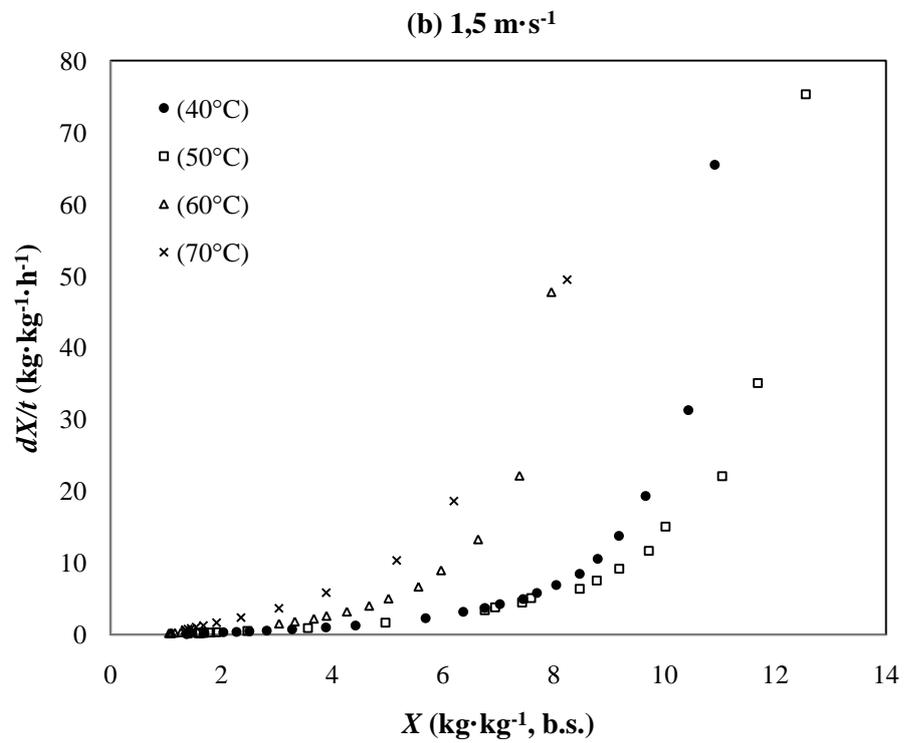
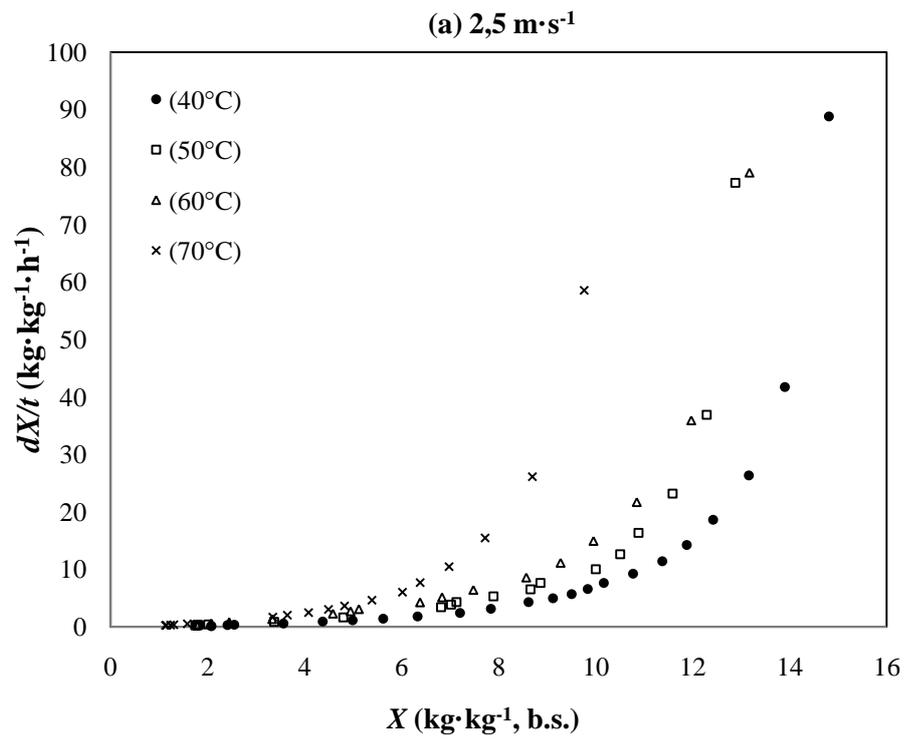
Dandamrongrak et al., (2002) estudou a cinética de secagem de polpa de banana, encontrando tempos próximos para uma temperatura de secagem de 50°C aos obtidos para as cascas de banana à temperatura de 40°C. É importante especificar que a umidade da casca de banana é de 90% aproximadamente, e dependendo do estado de maturação dela, esses valores

podem aumentar, fazendo com que a modelagem e análise do processo de secagem tenham valores que podem ser próximos a outras frutas, ou mesmo às outras partes da banana com alto conteúdo de celulose.

4.6. Taxa de secagem para casca de banana nanica

A figura 4.6 representa a taxa de secagem em função da umidade da amostra. Observa-se que todas as curvas ilustradas nas figuras mencionadas anteriormente denotam o período de baixa velocidade ou taxa decrescente indicado na Figura 2.9. Este período é natural em produtos com grau de maturação alto, onde ocorrem processos de desnaturação de açúcares e reações enzimáticas. O fenômeno difusivo é o mais predominante neste período, a temperatura torna-se fundamental para poder transferir água contida no interior do alimento para o ambiente (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007). Para a casca de banana, observa-se que, nas três velocidades de ar, as maiores temperaturas (60 e 70°C) oferecem taxas de secagem mais rápidas em umidades menores.

Segundo Hall (1980), o período de taxa decrescente se inicia quando a migração interna de umidade passa a controlar o processo. Nos experimentos de secagem para casca de banana tipo nanica, a velocidade de 2,5, 1,5 e 1,0 m·s⁻¹, e temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, nota-se a existência de um período de taxa decrescente. Este período ocorre devido ao alto teor de umidade da casca, o qual favorece o crescimento de microrganismos, aumentando a velocidade de desnaturação. Keey (1975) explica a ausência da taxa constante devido à natureza da umidade que, mesmo tendo umidade superficial livre, a água encontra-se em forma de suspensão de células e de solução (açúcares e outras moléculas), isto é, ligada a outras substâncias.



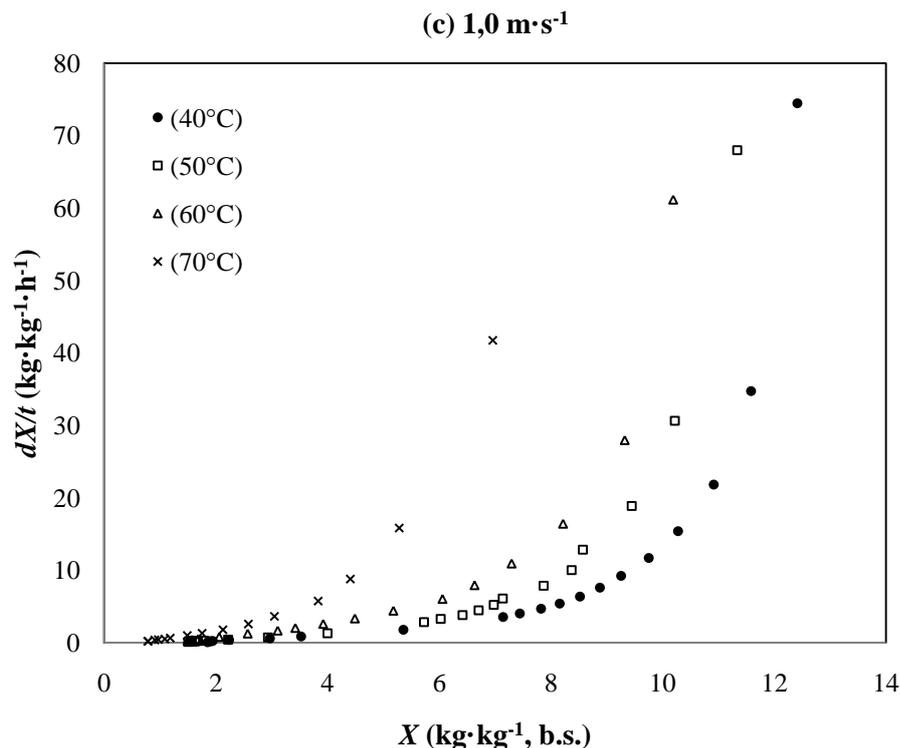


Figura 4.6. Taxa de secagem para casca de banana nanica, às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C ± 2°C, e velocidades de ar de (a) 2,5, (b) 1,5, (c) 1,0 m·s⁻¹ ± 0,1 m·s⁻¹.

4.7. Modelagem de curvas de secagem de casca de banana nanica

Na modelagem das curvas de secagem para casca de banana nanica, foram empregados os modelos empíricos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e o modelo teórico difusivo (derivado da solução analítica da segunda lei de Fick). Com a finalidade de obter avaliações corretas das curvas de secagem com o modelos descritos, foram empregados dados experimentais que foram determinados nas condições iniciais da secagem (umidade inicial da casca e espessura da casca), e no final da secagem (umidade relativa do ar na saída da cabine de secagem), sendo fatores importantes na determinação dos parâmetros para cada modelo. A umidade de equilíbrio (X_e), foi calculada segundo a metodologia explicada no item 3.3.4. A espessura (L) empregada no modelo difusivo, que é a média de dez valores tomados aleatoriamente, e obtida no início da secagem de cada experimento. A umidade inicial (X_i) foi calculada com a umidade inicial da casca (determinada por estufa a vácuo), multiplicando este valor pelo valor obtido do primeiro dado das curvas de secagem. Todos os valores para cada temperatura e velocidade de ar, encontram-se na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Dados experimentais empregados na modelagem das curvas de secagem para casca de banana nanica, às temperaturas de 40 a 70°C e velocidades de ar de 2,5, 1,5 e 1,0 m·s⁻¹.

Velocidade do ar (m·s ⁻¹)	<i>T</i> (°C)	<i>UR</i>	<i>a_w</i> (×10 ⁻¹)	<i>X_e</i> (×10 ⁻³)	<i>X_i</i>	<i>L</i> (×10 ⁻³)	<i>W</i>
2,5	40	30,15	3,015	22,25	16,76	5,230	13,22
	50	29,15	2,915	14,29	14,96	4,488	12,21
	60	25,45	2,545	7,657	15,64	4,649	12,63
	70	17,05	1,705	2,749	11,66	3,540	10,49
1,5	40	31,15	3,115	23,49	12,35	3,596	11,12
	50	31,95	3,195	16,80	14,25	4,464	10,98
	60	29,20	2,920	9,699	9,358	4,615	7,230
	70	19,40	1,940	3,312	12,09	3,726	11,86
1,0	40	35,40	3,540	29,35	14,03	4,065	13,02
	50	32,00	3,200	16,85	12,68	3,202	11,20
	60	21,85	2,185	6,006	13,88	3,908	13,47
	70	21,40	2,140	3,841	9,310	4,744	7,976

UR : umidade relativa (%), *L* : Espessura inicial da casca de banana (m), *W* : umidade inicial da amostra em cada experimento (kg·kg⁻¹, b.s.), *X_e* : umidade de equilíbrio (kg·kg⁻¹, b.s.), *X_i* : umidade inicial de secagem (kg·kg⁻¹, b.s.).

As tabelas 4.9 e 4.10 mostram os parâmetros obtidos na modelagem das curvas de secagem para casca de banana nanica e sua avaliação estatística, às temperaturas e velocidades de ar de estudo, respectivamente. Na avaliação estatística, foram encontrados valores de $R^2 \geq 95,93$, o que é devido à linearidade do conteúdo de equilíbrio, que restringe de alguma forma o comportamento dos resultados na modelagem. As constantes de velocidade de secagem para os três modelos de camada fina (empíricos) mostraram um aumento com o incremento da temperatura, para todas as velocidades de ar.

Tabela 4.9. Parâmetros estimados dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e Difusivo.

Velocidade do ar ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Peleg		Henderson-Pabis		Lewis	Difusivo
		k_1 ($\times 10^2$)	k_2 ($\times 10^{-2}$)	a ($\times 10^{-1}$)	k ($\times 10^{-5}$)	k ($\times 10^{-5}$)	D_{eff} ($\times 10^{-10}$)
2,5	40	2,412	5,910	6,898	8,056	13,812	11,791
	50	2,750	5,793	7,710	12,220	17,040	10,055
	60	1,646	5,624	7,842	19,551	24,540	17,576
	70	3,459	5,867	8,328	20,057	23,953	9,981
1,5	40	6,679	5,903	8,352	9,540	11,933	4,736
	50	2,736	6,184	7,187	11,720	17,636	10,719
	60	5,815	6,783	7,429	19,685	28,059	19,194
	70	1,107	6,685	9,811	55,677	56,312	26,687
1,0	40	4,039	6,222	8,475	9,586	12,058	5,981
	50	3,333	6,932	8,042	12,010	15,664	5,053
	60	1,825	6,102	8,625	25,111	27,851	14,114
	70	1,266	9,086	8,565	49,958	56,861	42,902

k_1 e k_2 : constantes do modelo de peleg (s^{-1}), a e k : constantes do modelo de Henderson-Pabis (adimensional, s^{-1} , respectivamente), k : constante do modelo de Lewis (s^{-1}), D_{eff} : difusividade efetiva ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Tabela 4.10. Avaliação estatística dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e Difusivo.

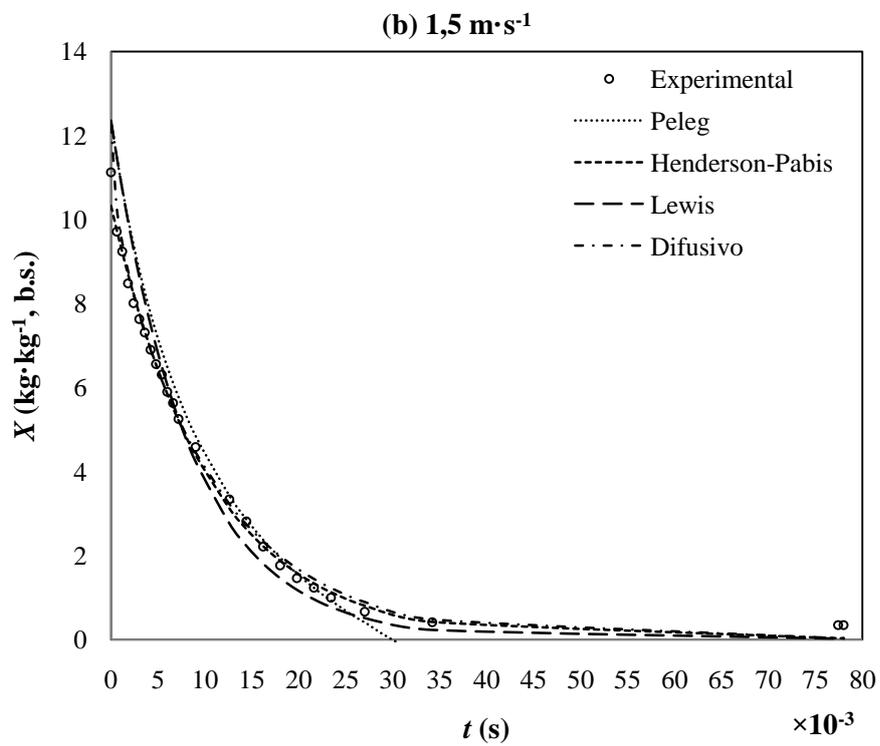
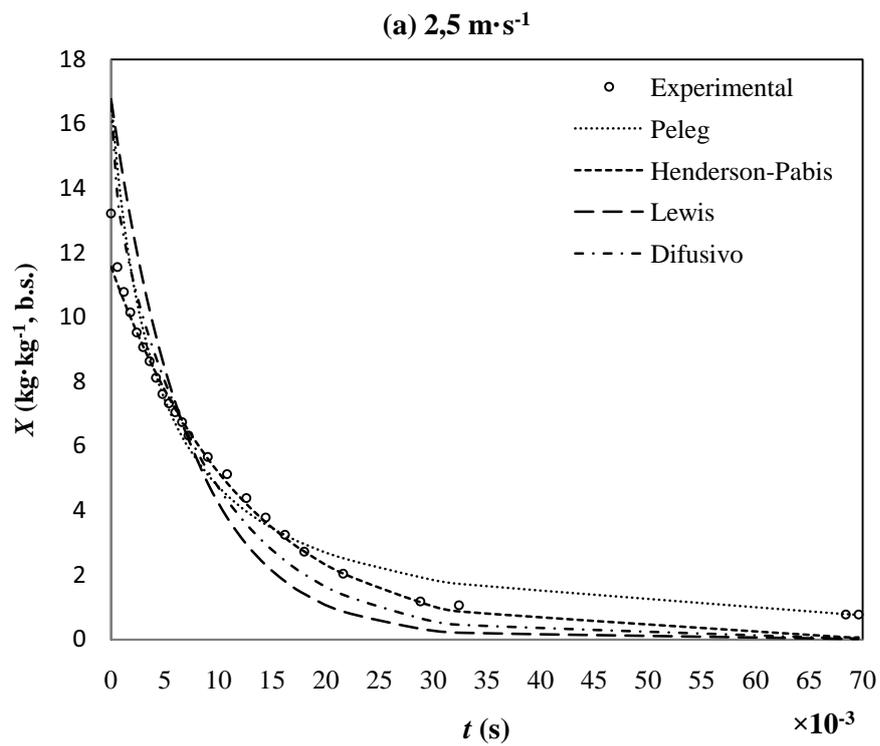
Velocidade do ar ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Peleg		Henderson-Pabis		Lewis		Difusivo	
		R^2	$MA\%E$	R^2	$MA\%E$	R^2	$MA\%E$	R^2	$MA\%E$
2,5	40	95,93	14,14	98,78	11,03	97,84	36,44	99,04	24,56
	50	96,89	13,64	99,51	9,007	97,89	20,26	98,21	10,12
	60	97,04	15,36	99,52	10,18	98,65	18,85	98,35	12,15
	70	99,41	56,14	99,52	37,13	99,00	20,49	99,11	39,68
1,5	40	97,65	85,37	99,59	11,72	99,22	21,60	99,45	14,47
	50	96,85	14,95	99,60	9,97	97,24	30,64	98,30	9,39
	60	98,67	31,76	99,71	14,69	96,67	1,608	97,38	10,37
	70	99,07	42,55	99,55	18,71	99,58	19,29	99,65	17,08
1,0	40	98,21	19,04	99,18	11,49	99,38	18,93	99,34	11,99
	50	98,68	15,33	99,32	8,40	99,12	25,61	99,50	9,11
	60	98,54	33,09	98,68	19,51	98,92	22,53	99,42	19,14
	70	98,95	5,09	99,46	13,16	98,65	14,93	98,69	9,36

Na tabela 4.9 pode-se observar que os parâmetros do modelo de Peleg, às velocidades e temperaturas de estudo não apresentam um aumento das velocidades de secagem com o incremento da temperatura. Esta não linearidade pode ocorrer pelo fato do modelo não empregar a umidade de equilíbrio (X_e), que daria maiores graus de liberdade no modelo para a determinação dos parâmetros. Ao contrário do modelo de Peleg, os modelos de Henderson-Pabis e Lewis, mostram um acréscimo da constante k com o aumento da temperatura nas três velocidades, sendo os maiores valores de sua constante k de $55,577 \times 10^{-5}$ e $56,861 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, à velocidade de $1,5$ e $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de 70°C , respectivamente. Os valores dos parâmetros obtidos com os três modelos para a casca de banana são similares aos encontrados para produtos como: polpa de banana (KARIM, HAWLADER, 2005; DANDAMRONGRAK et al., 2002), e sementes de uva (ROBERTS et al., 2008).

O modelo teórico difusivo, apresenta os melhores resultados na avaliação estatística para todas as velocidades e temperaturas experimentais. Observa-se que na velocidade de ar de $2,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, à temperatura de 70°C , existe uma diminuição da D_{eff} , porém não se tem um comportamento linear do parâmetro com a temperatura nesse ponto. Para as velocidades de $1,5$ e $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, existe uma linearidade entre a temperatura e o valor de difusividade, aumentando na medida em que a temperatura é maior. A difusividade efetiva encontra-se na faixa de $4,736 \times 10^{-10}$ e $42,902 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, nas velocidades de $2,5$, $1,5$ e $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, e temperaturas de 40 , 50 , 60 e 70°C . Ratti (2009) tabelou a difusividade efetiva para banana, na faixa de temperatura de 30 a 70°C , encontrando valores de $1,3 \times 10^{-10}$ e $7,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$; Rak Dandamrongrak (2002) encontrou uma difusividade efetiva de $4,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para banana na temperatura de 50°C . Estes valores calculados são próximos aos encontrados para casca de banana.

Em geral, os modelos de Henderson-Pabis e difusivo, empregados na análise das curvas de secagem de casca de banana nanica, foram o que melhor representaram o efeito da temperatura no incremento da evaporação de água, obtendo os melhores resultados na avaliação estatística.

As figuras 4.7 a 4.10 mostram graficamente a modelagem das curvas de secagem, empregando os modelos descritos anteriormente.



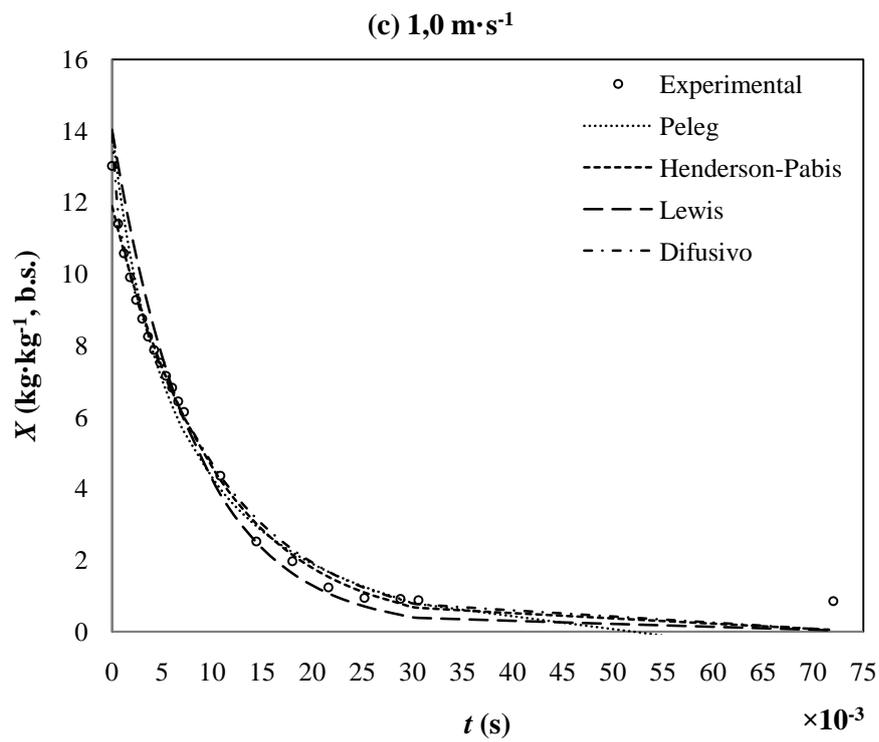
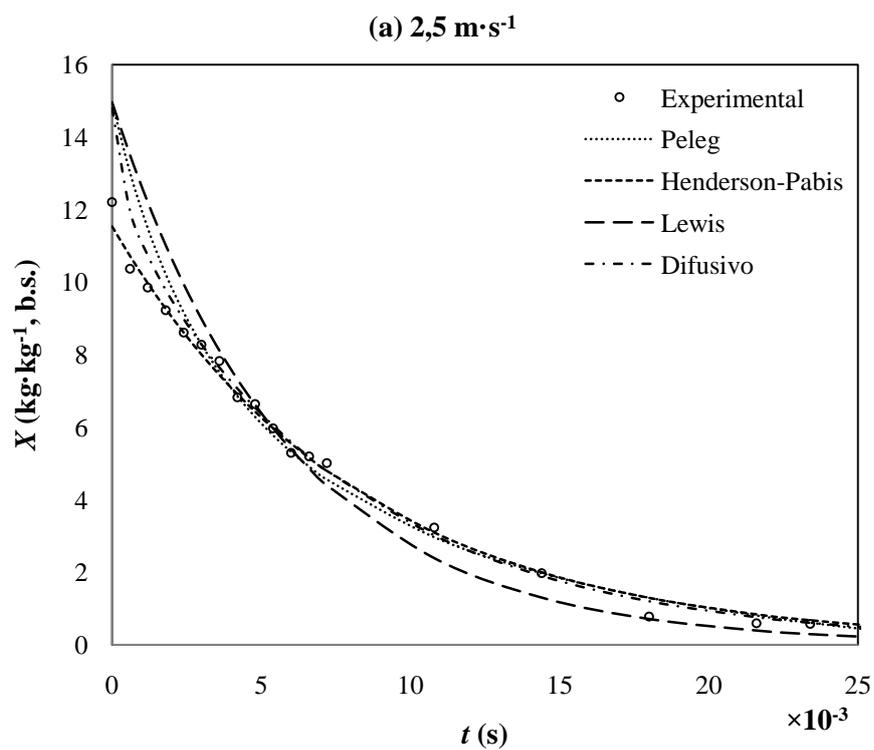


Figura 4.7. Modelagem das curvas de secagem para casca de banana, empregando os modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e difusivo, à temperatura de 40°C e velocidades de ar de (a) 2,5, (b) 1,5, (c) 1,0 m·s⁻¹.



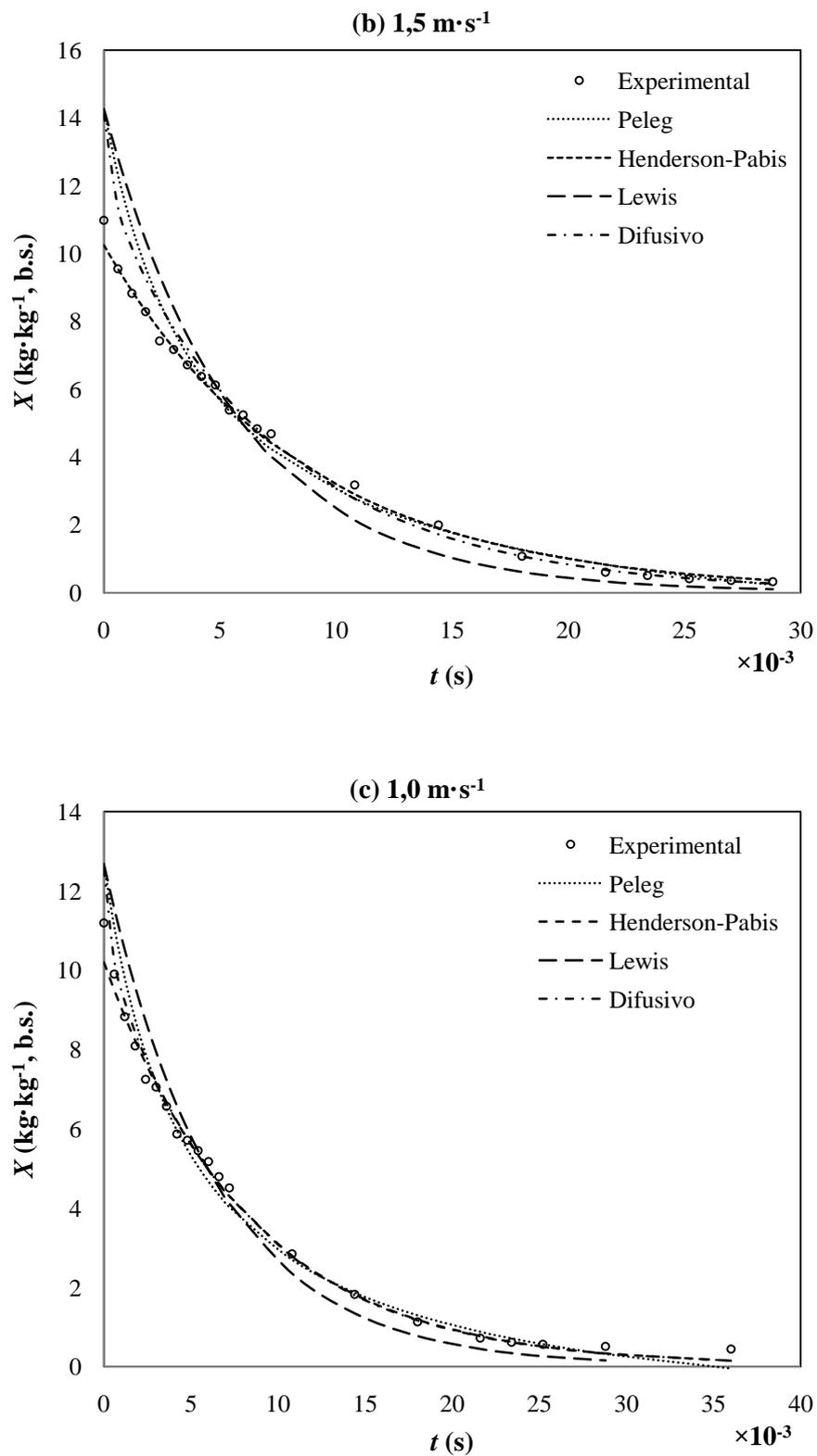
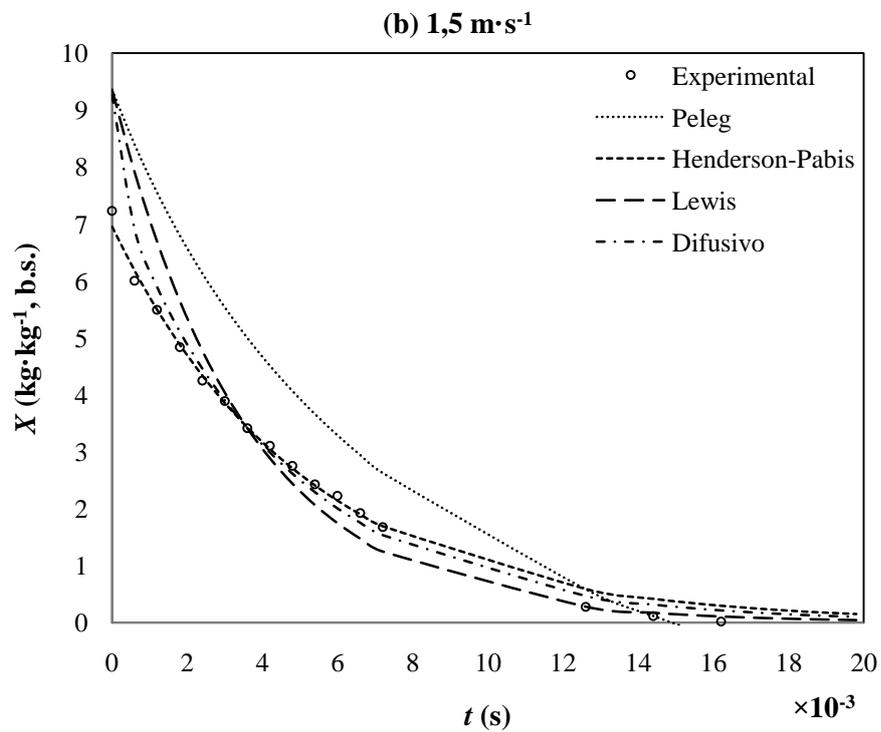
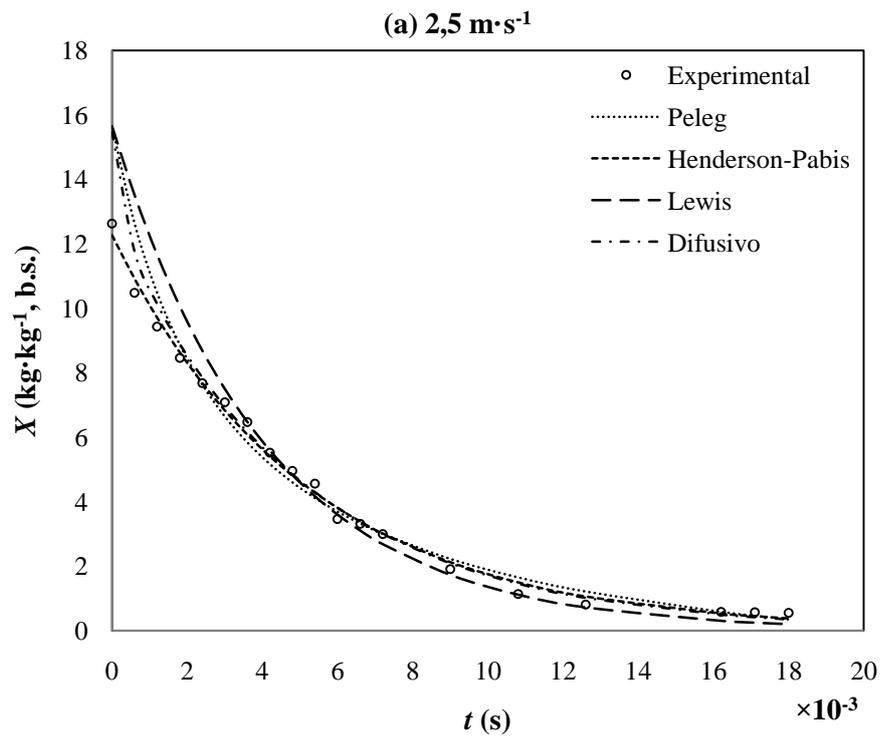


Figura 4.8. Modelagem das curvas de secagem para casca de banana, empregando os modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e difusivo, à temperatura de 50°C e velocidades de ar de (a) $2,5$, (b) $1,5$, (c) $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



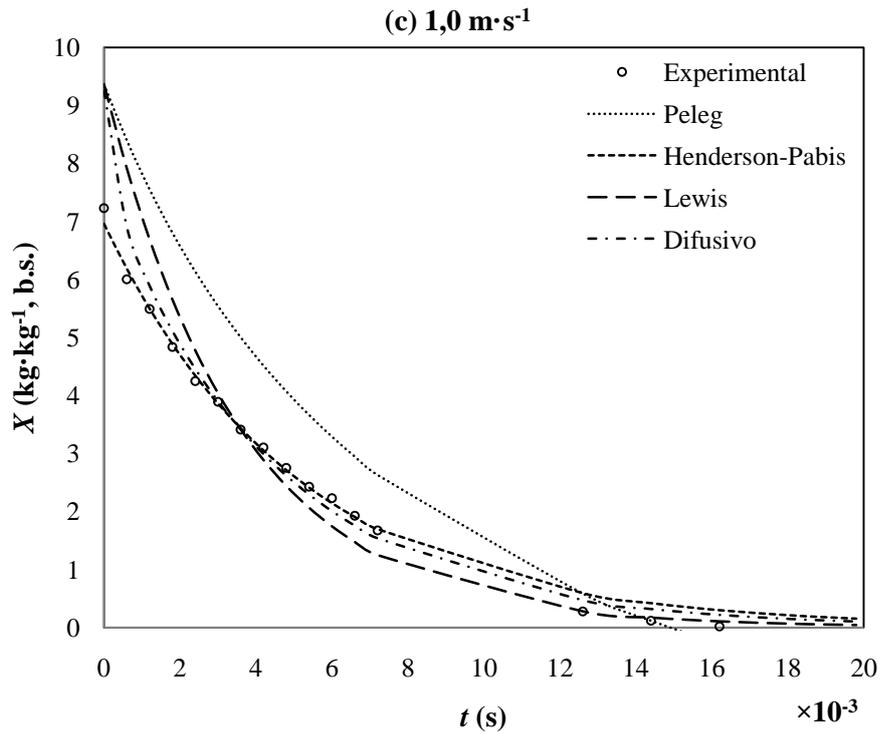
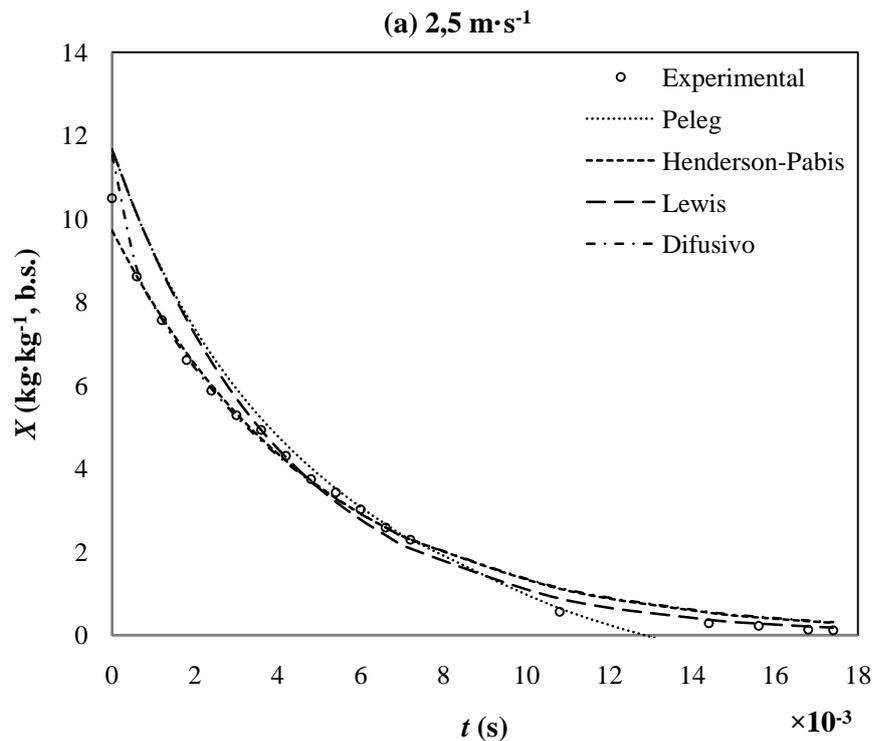


Figura 4.9. Modelagem das curvas de secagem para casca de banana, empregando os modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e difusivo, à temperatura de 60°C e velocidades de ar de (a) 2,5, (b) 1,5, (c) $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



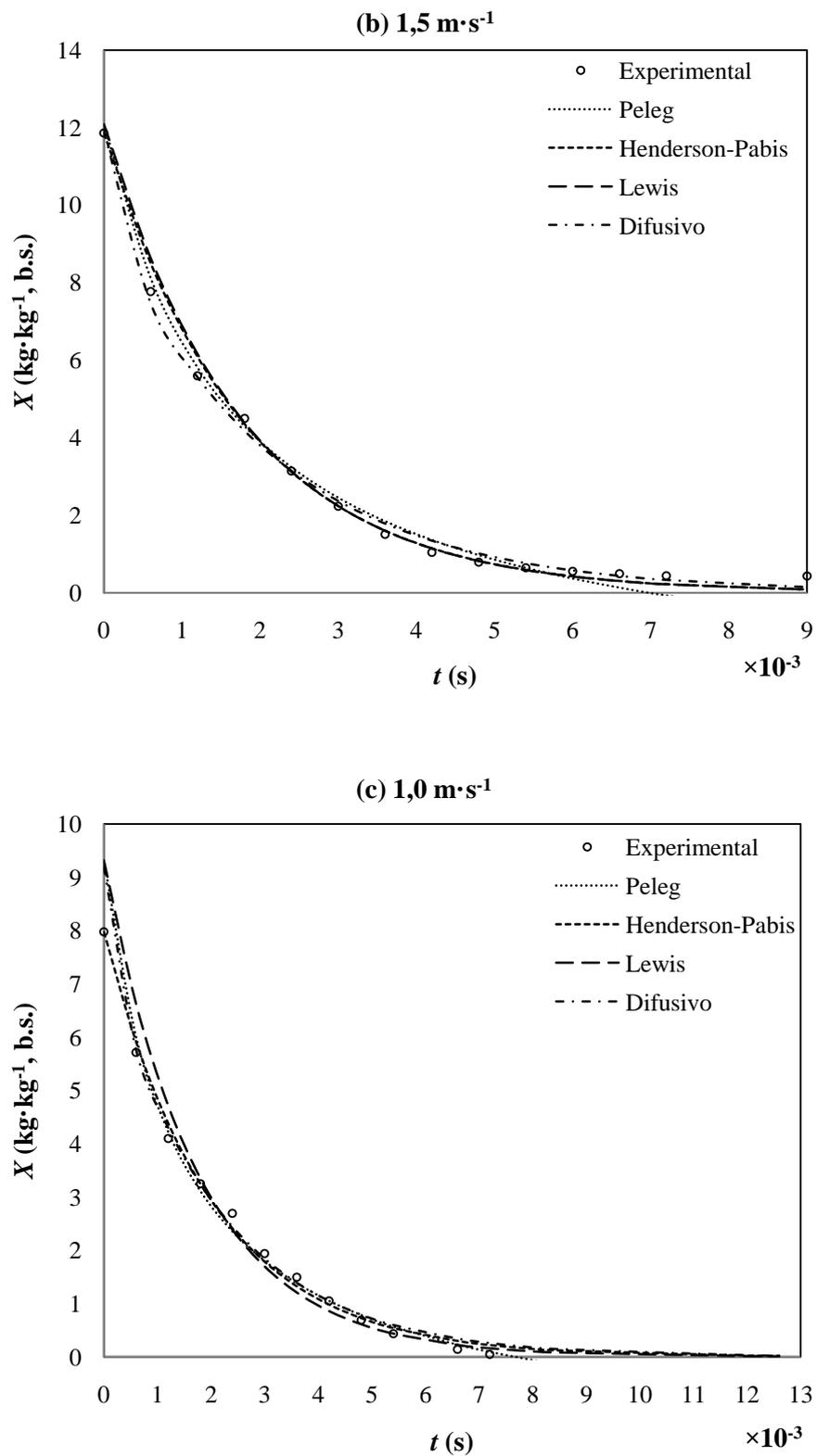


Figura 4.10. Modelagem das curvas de secagem para casca de banana, empregando os modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis e difusivo, à temperatura de 70°C e velocidades de ar de (a) $2,5$, (b) $1,5$, (c) $1,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.8. Hidrólise ácida de casca de banana

O estudo das melhores condições de hidrólise ácida da casca de banana em pó foi realizado de acordo com o planejamento experimental central composto, com 18 ensaios, tendo como variáveis independentes a temperatura, a quantidade de casca em pó por 100 ml de ácido sulfúrico e concentração de ácido sulfúrico, conforme mostram as tabelas 3.3 e 3.4. A tabela 4.11 mostra os resultados das respostas (incremento de sólidos solúveis e açúcar redutor total) obtidas durante o planejamento experimental.

Tabela 4.11. Resultados obtidos do planejamento experimental para hidrólise de casca de banana.

Ensaio	Variáveis independentes			Respostas	
	T	$g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$	$[H_2SO_4]$	SS	$Açúcar\ redutor_{total}$
1	38,1	4,0	1,1	2,0	12,81
2	61,9	4,0	1,1	2,3	17,08
3	38,1	12,1	1,1	2,4	35,34
4	61,9	12,1	1,1	2,2	36,65
5	38,1	4,0	2,9	2,1	12,81
6	61,9	4,0	2,9	3,0	15,43
7	38,1	12,1	2,9	3,6	39,92
8	61,9	12,1	2,9	3,3	47,28
9	30,0	8,0	2,0	2,1	24,40
10	70,0	8,0	2,0	3,8	34,52
11	50,0	1,3	2,0	1,2	7,28
12	50,0	14,9	2,0	4,0	44,84
13	50,0	8,0	0,5	1,8	29,72
14	50,0	8,0	3,5	1,0	23,32
15	50,0	8,0	2,0	2,7	29,37
16	50,0	8,0	2,0	2,7	31,25
17	50,0	8,0	2,0	2,0	31,77
18	50,0	8,0	2,0	2,4	27,54

T : temperatura ($^{\circ}C$), SS : incremento de sólidos solúveis (%), $[H_2SO_4]$: concentração de ácido sulfúrico (%), $Açúcar\ redutor_{total}$: (mg/ml).

Na tabela 4.11 pode-se observar que o incremento de sólidos solúveis e o conteúdo de açúcar redutor total estiveram diretamente relacionados com a temperatura e a quantidade de casca seca em pó / 100 ml de ácido.

Para a análise estatística do planejamento, foram analisados os efeitos dos fatores (temperatura, quantidade de casca seca em pó / 100 ml ácido e concentração de ácido sulfúrico) lineares, quadráticos e de interação sobre as respostas. Também foram estimados os erros experimentais, o coeficiente t e a significância estatística (p). O valor do coeficiente t indica quanto o efeito da variável é maior que o desvio padrão, logo, quanto maior o valor de t , menor será o de p e conseqüentemente maior a possibilidade da variável ser estatisticamente significativa.

Através da variância da (ANOVA) avaliou-se numericamente a significância e a falta de ajuste da regressão dos fatores, através do teste F e com 95% de confiança ($p \leq 0.05$).

As tabelas 4.12 e 4.13 ilustram os resultados estatísticos (análise de variância e coeficientes de regressão) obtidos para a resposta incremento de sólidos solúveis (SS). Estes resultados mostram que a variável independente $g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ tem um efeito sobre a resposta, sendo que o $R^2 = 0,6864$ indica a existência de variabilidade nos dados experimentais com um $p \leq 0.05$.

Tabela 4.12. Análise de variância para a resposta incremento de sólidos solúveis.

ANOVA		$R^2 = 0.6864$			
FONTE DE VARIAÇÃO	SQ	GL	MQ	F	p
(1) T (L)	0,91892	1	0,918916	2,036457	0,191409
T (Q)	0,74647	1	0,746472	1,654295	0,234349
(2) $g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ (L)	3,38568	1	3,385679	7,503175	0,025481
$g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ (Q)	0,17437	1	0,174372	0,386434	0,551479
(3) $[H_2SO_4]$ (L)	0,22941	1	0,229409	0,508405	0,496099
$[H_2SO_4]$ (Q)	1,18006	1	1,180064	2,615199	0,144506
1L x 2L	0,36853	1	0,368530	0,816718	0,392541
1L x 3L	0,03125	1	0,031250	0,069255	0,799076
2L x 3L	0,29090	1	0,290899	0,644676	0,445220
Erro puro	3,60986	8	0,451233		
Total	11,51111	17			

SQ : soma quadrática, GL : grau de liberdade, MQ : média quadrática, (L): linear, (Q): quadrática.

Valores tabelados de F a $p \leq 0.05$.

Tabela 4.13. Coeficientes de regressão para a resposta incremento de sólidos solúveis.

REGRESSÃO		$R^2 = 0,6864$		
FATORES	Coef. Re gressão	Erro Padrão	t	p
Média / Interação	2,930705	4,930494	0,59440	0,568667
(1) T (L)	-0,125947	0,147147	-0,85593	0,416936
T (Q)	0,001718	0,001336	1,28619	0,234349
(2) $g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ (L)	0,124435	0,338850	0,36723	0,722974
$g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ (Q)	0,007169	0,011533	0,62164	0,551479
(3) $[H_2SO_4]$ (L)	0,969482	1,578334	0,61424	0,556115
$[H_2SO_4]$ (Q)	-0,386177	0,238800	-1,61716	0,144506
1L x 2L	-0,004453	0,004928	-0,90372	0,392541
1L x 3L	0,005901	0,022424	0,26316	0,799076
2L x 3L	0,052901	0,065887	0,80292	0,445220

(L): linear, (Q): quadrática.

O modelo matemático codificado para o incremento de sólidos solúveis na hidrólise ácida, com o tempo de processo de duas horas e meia é representado pela seguinte equação:

$$SS = 2.9307 - 0.1259 \times T + 0.001718 \times T^2 + 0.124435 \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} + 0.007169 \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}^2 + 0.969482 \times [H_2SO_4] - 0.386177 \times [H_2SO_4]^2 - 0.005901 \times T \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} + 0.005901 \times T \times [H_2SO_4] + 0.052901 \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} \times [H_2SO_4]$$

Nessa equação, que prediz o incremento de sólidos solúveis, observa-se que os efeitos quadráticos foram significativos.

Graficamente pode-se observar que as melhores condições para conseguir um incremento de sólidos solúveis através da aplicação da hidrólise ácida em casca de banana em pó apresentam-se em temperaturas altas e baixas (Figura 4.11) e concentrações de ácido sulfúrico intermediário (Figura 4.12).

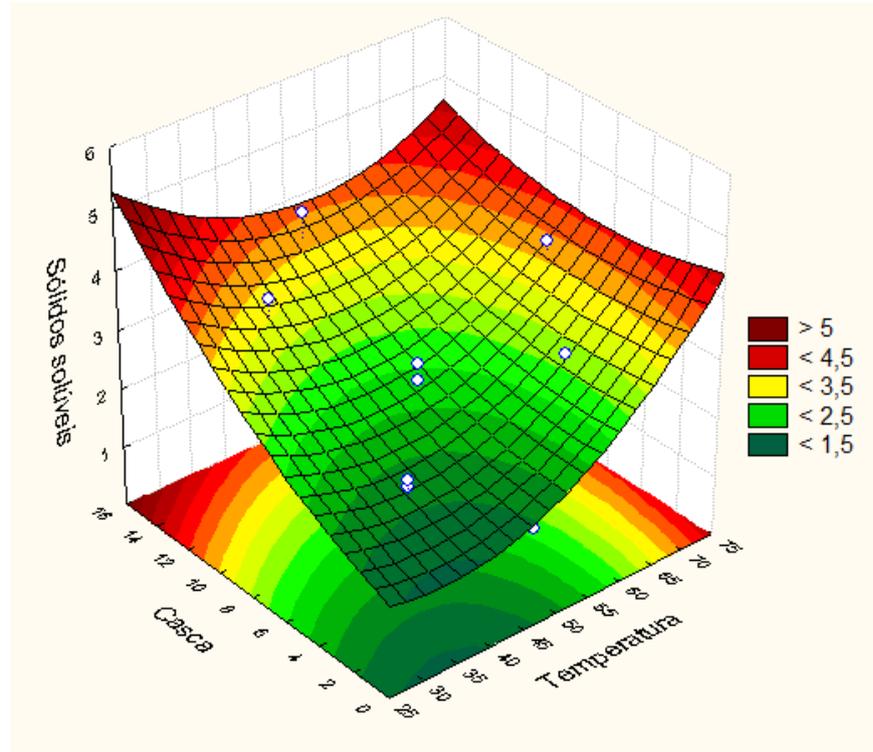


Figura 4.11. Superfície de resposta, variável incremento de sólidos solúveis; fatores (T e $g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$), 18 ensaios, $SQ = 0,4512$.

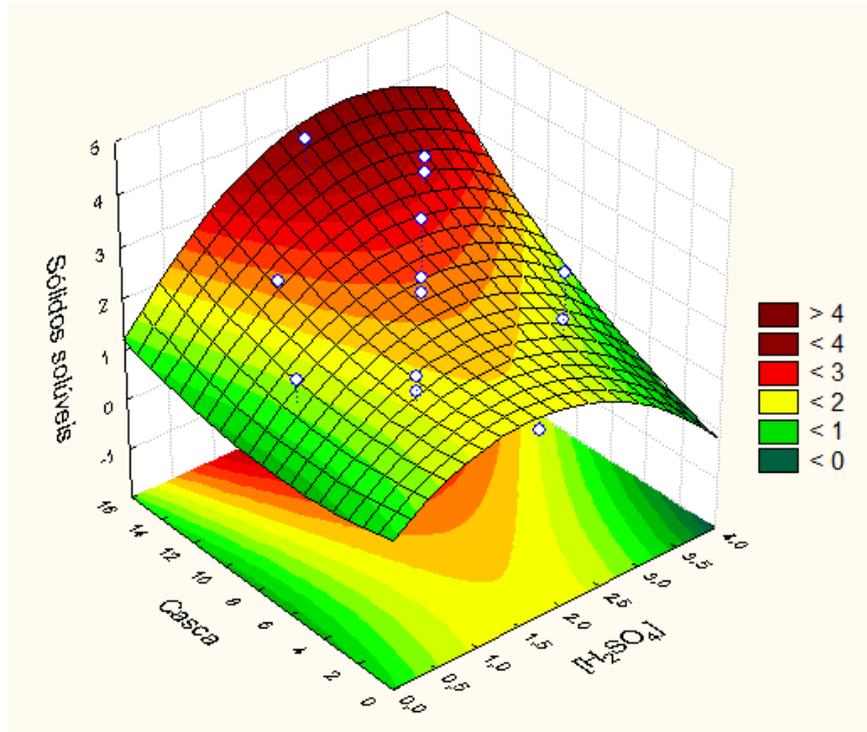


Figura 4.12. Superfície de resposta, variável incremento de sólidos solúveis; fatores ($g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ e $[H_2SO_4]$), 18 ensaios, $SQ = 0,4512$.

Para a resposta conteúdo de açúcar redutor através da análise de variância (Tabela 4.14) foi observado que as variáveis independentes T e $g_{casca}/100ml_{H_2SO_4}$ apresentam um efeito significativo com um $R^2 = 0,9676$.

Tabela 4.14. Análise de variância para a resposta açúcar redutor total.

ANOVA		$R^2 = 0,9676$			
FONTE DE VARIAÇÃO	SQ	GL	MQ	F	P
(1) T (L)	77,688	1	77,688	8,7078	0,018400
T (Q)	0,518	1	0,518	0,0581	0,815583
(2) $g_{casca}/100ml_{H_2SO_4}$ (L)	1978,399	1	1978,399	221,7514	0,000000
$g_{casca}/100ml_{H_2SO_4}$ (Q)	28,394	1	28,394	3,1826	0,112265
(3) $[H_2SO_4]$ (L)	0,633	1	0,633	0,0710	0,796689
$[H_2SO_4]$ (Q)	19,548	1	19,548	2,1911	0,177082
1L x 2L	0,380	1	0,380	0,0426	0,841678
1L x 3L	2,422	1	2,422	0,2714	0,616475
2L x 3L	36,176	1	36,176	4,0549	0,078829
Erro puro	71,374	8	8,922		
Total	2201,142	17			

SQ : soma quadrática, GL : grau de liberdade, MQ : média quadrática, (L): linear, (Q): quadrática.

Valores tabelados de F a $p \leq 0,05$.

Tabela 4.15. Coeficientes de regressão para a resposta açúcar redutor total.

REGRESSÃO		$R^2 = 0,9676$		
FATORES	Coef. Re gressão	Erro Padrão	t	P
Média / Interação	-3,58543	21,92370	-0,16354	0,874148
(1) T (L)	0,20339	0,65430	0,31086	0,763856
T (Q)	-0,00143	0,00594	-0,24105	0,815583
(2) $g_{casca}/100ml_{H_2SO_4}$ (L)	3,04042	1,50671	2,01792	0,078311
$g_{casca}/100ml_{H_2SO_4}$ (Q)	-0,09149	0,05128	-1,78399	0,112265
(3) $[H_2SO_4]$ (L)	-0,81744	7,01815	-0,11648	0,910146
$[H_2SO_4]$ (Q)	-1,57176	1,06183	-1,48023	0,177082
1L x 2L	0,00452	0,02191	0,20634	0,841678
1L x 3L	0,05195	0,09971	0,52100	0,616475
2L x 3L	0,58994	0,29297	2,01367	0,078829

(L): linear, (Q): quadrática.

O modelo matemático codificado para o conteúdo de açúcar redutor na hidrólise ácida, com o tempo de processo de duas horas e meia e representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \text{Açúcar redutor}_{total} = & - 3.58543 + 0.20339 \times T - 0.00143 \times T^2 + 3.04042 \times \\ & g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} - 0.09149 \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}^2 - 0.81744 \times [H_2SO_4] - 1.57176 \times [H_2SO_4]^2 \\ & + 0.00452 \times T \times g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} + 0.05195 \times T \times [H_2SO_4] + 0.58994 \times \\ & g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4} \times [H_2SO_4] \end{aligned}$$

Na equação anterior observa-se que os efeitos quadráticos foram significativos. O modelo apresentou regressão significativa ao nível de 95% de confiança, apresentando um F alto para as variáveis independentes que influenciam na resposta.

A figura 4.13 mostra que a temperaturas de 50 a 60°C e quantidade de casca de banana em pó / 100 ml de ácido de 12 a 16%, obtém-se os maiores valores da resposta conteúdo de açúcar redutor total. Por outra parte, a figura 4.14 mostra que a concentrações de ácido sulfúrico de 2,5 a 4,0% e quantidade de casca de banana em pó / 100 ml de ácido de 12 a 16%, são obtidos os maiores valores da resposta conteúdo de sólidos solúveis.

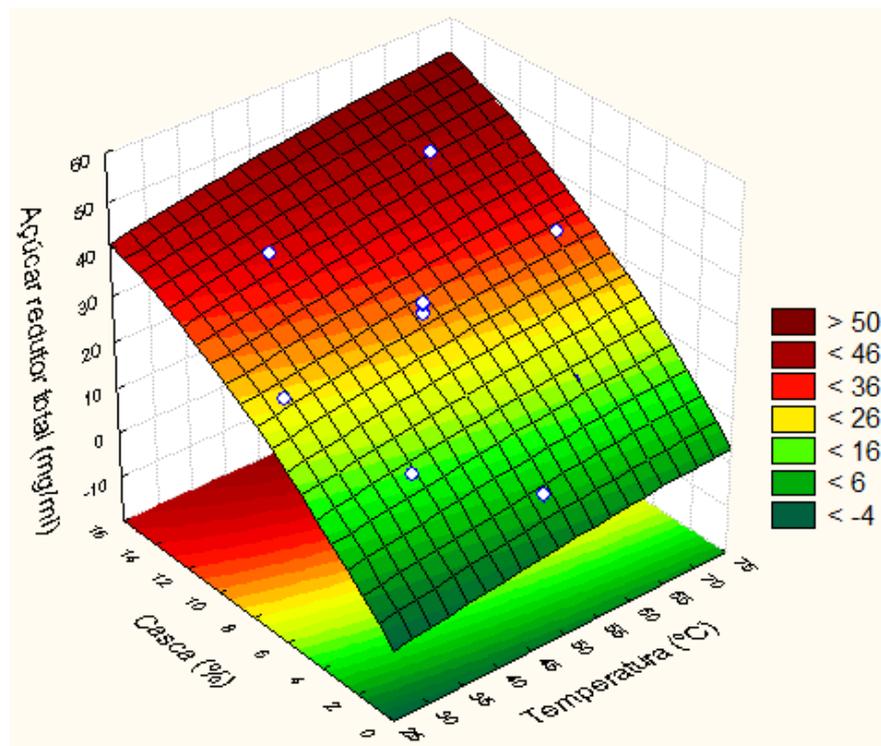


Figura 4.13. Superfície de resposta, variável conteúdo de açúcar redutor; fatores (T e $g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$), 18 ensaios, $SQ = 8,9217$.

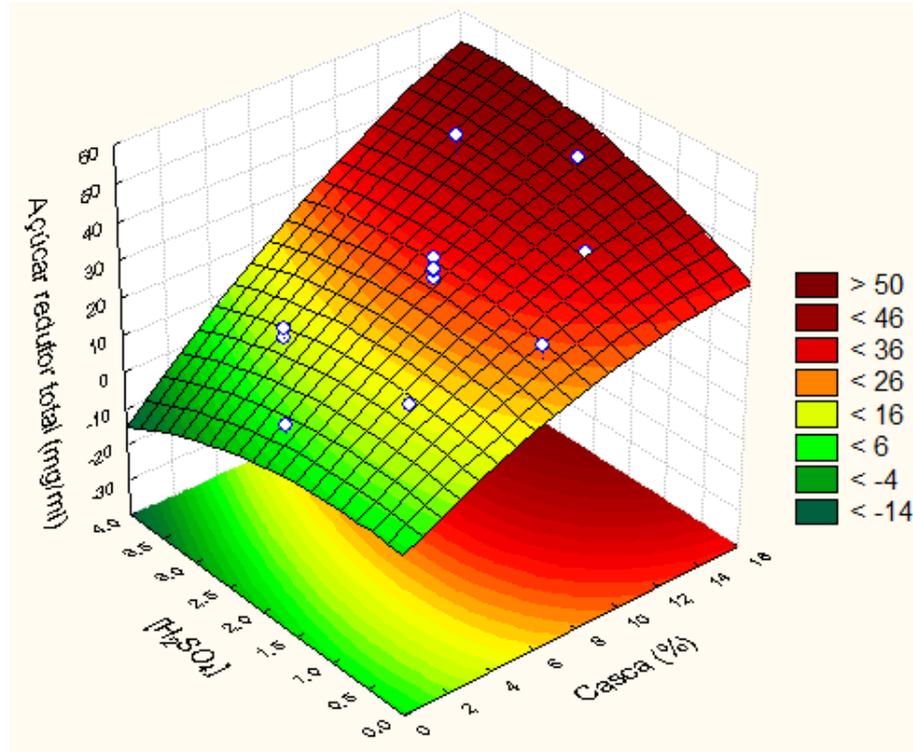


Figura 4.14. Superfície de resposta, variável conteúdo de açúcar redutor; fatores ($g_{casca} / 100ml_{H_2SO_4}$ e $[H_2SO_4]$), 18 ensaios, $SQ = 8,9217$.

5. CONCLUSÕES

Foram caracterizados quimicamente a casca, pedicelo, pedúnculo e polpa de banana nanica, onde foram obtidos valores similares aos estabelecidos pela literatura. Em alguns casos, pode-se observar variabilidade nos resultados obtidos, onde é necessário empregar outras técnicas de análise para poder estabelecer com maior exatidão o conteúdo centesimal para cada resíduo.

Foram determinadas as isotermas de sorção para a casca, pedicelo e polpa de banana nanica às temperaturas de 20, 30, 40, 50, 60 e 70°C, para uma faixa de valores de atividade de água e conteúdo de umidade específica.

O modelo de GAB foi empregado adequadamente para representar os dados de desorção para os dois resíduos (casca e pedicelo) e polpa de banana nanica, nas temperaturas de estudo.

Também foi empregado o modelo de GAB para determinar a primeira derivada parcial analítica da atividade de água com respeito à temperatura através da equação de Clausius-Clapeyron, com a finalidade de determinar o calor isostérico de sorção da água para casca, pedicelo e polpa de banana nanica. A aplicação da metodologia no presente trabalho permite calcular diretamente o valor de q_s , evitando a linearização entre a_w versus $1/T$ como é proposto e usado comumente pelos autores. Por outra parte, os valores de ΔS e ΔG podem ser calculados diretamente na faixa de conteúdo de umidade das isotermas de desorção para cada resíduo.

Na experimentação de isotermas de desorção com os três resíduos, foi encontrado através da teoria de compensação entalpia-entropia que o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico, devido à análise de ΔG na faixa de conteúdo de umidade onde foi observado que todas as reações ocorrem em um processo espontâneo.

As curvas de secagem da casca de banana nanica mostram um período de taxa decrescente para todas as temperaturas e velocidades experimentais, que pode ser causado pelo estado de maturação do produto e pelo processo de degradação. É importante aprofundar no estudo termodinâmico para poder descrever de uma forma mais precisa o mecanismo difusivo que ocorre neste período.

Dos quatro modelos empregados na avaliação das curvas de secagem para casca de banana nanica, só dois modelos (Henderson-Pabis e difusivo) descrevem o comportamento

linear das constantes com o aumento da temperatura, permitindo possíveis cálculos termodinâmicos como, por exemplo, energia de ativação.

Na experimentação de hidrólise ácida para a casca de banana em pó foram encontradas condições de temperatura, quantidade de casca / 100 ml de ácido, concentração de ácido sulfúrico apropriadas para obter um incremento de sólidos solúveis e quantidades de açúcar redutor total, após o tratamento. A aplicação do planejamento experimental permite focar o estudo na obtenção de condições mínimas de hidrólise, com a finalidade de baixar custos e permitir uma viabilidade no processo.

6. SUGESTÕES

O presente trabalho propõe a aplicação de uma nova metodologia no cálculo de propriedades termodinâmicas da água em resíduos. Esta metodologia precisa de maior desenvolvimento na área de secagem, a fim de obter resultados que possam ser duplicados e, fornecer uma nova ferramenta na análise destes.

Para a simulação e otimização das curvas de secagem é preciso empregar uma nova metodologia a fim de avaliar o efeito da difusividade em função da temperatura e as velocidades de ar, isto é, calcular um único coeficiente difusivo para cada velocidade de ar em toda a faixa de temperatura. Esta metodologia permitirá uma maior exatidão no cálculo da difusividade e velocidade de secagem empregando os modelos clássicos com algumas variações dependendo da propriedade a calcular.

Tanto para o processo de secagem como para as isotermas de sorção, é importante empregar novos equipamentos que permitam a diminuição do tempo de obtenção de resultados, assim como a redução do erro experimental causado pelo analista e equipamento.

Os resultados obtidos na hidrólise ácida de casca de banana mostram uma eficiência do processo que pode encaminhar pesquisas na obtenção de matéria prima para a produção de bioetanol. O processo tem uma desvantagem que é causada pelo alto custo de tratamento de efluentes, sendo mais rentável processos como a hidrólise enzimática. Isso leva a concluir que é imprescindível a aplicação de tecnologias emergentes que possam ajudar a melhorar a eficiência do processo, a fim de facilitar sua aplicação industrial.

7. BIBLIOGRAFIA

AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, 2002.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). **Psychrometric data D271.2 DEC99**. 1999. 2 p.

ARVANITOYANNIS, I. S. **Waste management for the food industries**. New York: International Series, 2008. 450 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Washington, 1997. 500 p.

BAIG, M. M. V. et al. Saccharification of banana agro-waste by cellulolytic enzymes. **African Journal of Biotechnology**, Abraka, v. 3, n. 9, p. 447-450, 2004.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. 100 p.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, Singapore, v. 24, n. 8, p. 917-930, 2006.

BEDOYA RAMÍREZ, G. E. **Diagnóstico sobre el manejo de los desechos sólidos en los embarcaderos de C.I. Proban S.A.** Medellín: Universidad de Antioquia, 1999. 10 p.

BEZERRA-LIMA, M. **Banana em foco**. Brasília, DF: Embrapa, 2004. Disponível em: <www.cnpmf.embrapa.br>. Acesso em: 20 fev. 2010.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms foods II: evaluation of various two-parameters models. **International Journal of Food Science & Technology**, Pakistan, v. 13, n. 14, p. 319-327, 1978.

BOUALLAGUI, H. et al. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. **Process Biochemistry**, Vandoeuvre-les-Nancy, v. 40, n. 3-4, p. 989-995, 2005.

- BOYER, P. D. **The enzymes**. 4. ed. New York: Academic Press, 1973. 543 p.
- BRENNAN, J. G. **Food processing handbook**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 119 p.
- BRENT HAMMOND, J. et al. Alcohol from bananas. **Bioresource Technology**, Essex, v. 56, n. 1, p. 125-130, 1996.
- BRUNAUER, S. et al. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- CANCHÉ-ESCAMILLA, G. et al. Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. **Información Tecnológica**, Costa Rica, v. 16, p. 83-88, 2005.
- CARLESSO, V. O. et al. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 27, n. 3, p. 444-448, 2005.
- CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D.; NOREÑA, C. P. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, n. 1, p. 194-199, 2006.
- CAULFIELD, D.; MOORE, W. E. Effect of varying crystallinity of cellulose on enzyme hydrolysis. **Wood Science**, Kyoto, v. 6, p. 375-379, 1974.
- CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Duluth, v. 84-86, n. 1-9, p. 5-37, 2000.
- CLEMENTE, G. et al. Natural convection drying at low temperatures at previously frozen salted meat. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 11, p. 1885-1891, 2007.
- CODEX. **Codex standard for bananas** (Codex Stan 205). Rome: Codex Alimentarius, 2010. p. 1-5.
- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. London: Clarendon Press Oxford, 1975. 75 p.
- CRONQUIST, A. The divisions and classes of plants. **Botanical Review**, New York, v. 26, n. 4, p. 425-482, 1981.
- DANDAMRONGRAK, R.; YOUNG, G.; MASON, R. Evaluation of various pre-treatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 55, n. 2, p. 139-146, 2002.

DEVOUARD, A. **Taxonomía de bananos**. Disponível em: <<http://www.inibap.org>>. Acesso em: 20 mar. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). **World production banana**. Miami: FAO Statistics, mar. 2008.

FORSON, F. K. et al. Design of mixed-mode natural convection solar crop dryers: application of principles and rules of thumb. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 14, p. 2306-2319, 2007.

GAL, S. **Techniques for obtain completes sorption isotherms, water activity: influences on food quality**. New York: Academic Press, 1981. 60 p.

GARCÍA, C. F.; MOYANO, P. C.; PEDRESCHI, F. Enthalpy-entropy compensation for water loss of vegetable tissues during air drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 10-12, p. 1563-1569, 2008.

GARCÍA-PÉREZ, J. V. et al. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **Food Science Technology**, London, v. 41, n. 1, p. 18-25, 2008.

GOMEZ-CARRACEDO, A. et al. Modelling of porosity and waterfronts in cellulosic pellets for understanding drug release behavior. **International Journal of Pharmacology**, New Jersey, v. 388, n. 1-2, p. 101-106, 2010.

GUYLÈNE, A.; BERTHE, P.; FAHRASMANE, L. Bananas, raw materials for making processing food products. **Trends in Food Science & Technology**, Norwich, v. 20, p. 1-14, 2009.

HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI Publishing Company, 1980. 100 p.

_____. **Handbook of industrial drying**. Montreal: Taylor & Francis Group, 2006. 110 p.

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

HOFISKY, V. A.; FEITOSA, R. M.; MELO, Q. A. J. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 11-20, 2007.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. An alternative to the GAB model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. **Food Research International**, Barking, v. 28, p. 317-321, 1995.

INTERNATIONAL PLANT GENETIC RESOURCES INSTITUTE (IPGRI). **Descriptors for Banana (Musa spp)**. 2001. Disponível em: <http://staff.aub.edu.lb/~webeco/ipgri_international.htm>. Acesso em: 01 jan. 2009.

JOWITT, R. et al. **Physical properties methods of foods**. London: Applied Science Publishers, 1983. 134 p.

KAR, S. et al. The impact of various drying kinetics models on the prediction of sample temperature-time and moisture content-time profiles during moisture removal from stratum corneum. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 86, p. 1-17, 2008.

KAREL, M. Physico-chemical modifications of the state of water in foods: a speculative survey. In: DUCKWORTH, R. B. **Water relations of foods**. 2. ed. London: Academic Press, 1975. 180 p.

_____; LUND, D. B. **Physical principles of food preservation**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. 75 p.

KARIM, M. A.; HAWLADER, M. N. A. Mathematical modelling and experimental investigation of tropical fruits drying. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Chicago, v. 48, p. 4914-4945, 2005.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. Oxford: Pergamon Press, 1975. 150 p.

KROKIDA, M. K.; MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 57, p. 1-7, 2003.

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**, Ithaca, v. 80, p. 2335-2341, 1976a.

_____; _____. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 80, p. 2341-2351, 1976b.

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

_____. Sorption phenomena in foods: theoretical and practical aspects. In: REIDEL, D. **Theory, determination and control of physical properties of food materials**. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1975. 250 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**, Chicago, v. 50, p. 385-389, 1985.

LASER, M. et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. **Bioresource Technology**, Trivandrum, v. 81, p. 33-44, 2002.

LIU, S. X. **Food and agricultural wastewater utilization and treatment**. New York: Blackmell Publishing Professional, 2007. 20 p.

LOPES FILHO, J. F. et al. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 52, p. 201-206, 2002.

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

MUJUMDAR, A. S. Principles, classification and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 50 p.

MULET, A. et al. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchela esculenta*). **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 53, p. 75-81, 2002.

_____. et al. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, p. 64-68, 1999.

OLIVEIRA E SILVA, S. et al. Banana breeding program at Embrapa. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, Viçosa, v. 1, n. 4, p. 399-436, 2001.

PÉREZ-ALONSO, C. et al. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 753-760, 2006.

QUEIROZ, D. M.; PEREIRA, J. A.; MELO, E. C. **Modelos matemáticos de simulação de secagem de grãos**. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1985. 59 p.

RAJEEV, K. S. et al. Cellulase production using biomass feed stock and it's application in saccharification for bio-ethanol production. **Renewable Energy**, Oxford, v. 34, p. 421-424, 2009.

RANGEL, A.; CAMPOS PENTEADO, L. A.; MONCORVO TONET, R. **Banana (*Musa sp.*)**. Disponível em: <<http://www.agrobyte.com.br/banana.htm>>. Acesso em: 10 nov. 2009.

RATTI, C. **Advances in food dehydration**. New York: Taylor & Francis Group, 2009. 50 p.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA A. K.: **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 340 p.

ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 89, p. 460-465, 2008.

SAMAPUNDO, S. et al. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, p. 168-175, 2007.

SÁNCHEZ, E. et al. Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat desorption for potato. **Journal of the Science Food and Agriculture**, London, v. 74, p. 57-63, 1997.

SHESKIN, D. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2004. 79 p.

SIMAL, S. et al. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 80, p. 1293-1301, 2007.

SRIKIATDEN, J.; ROBERTS, J. S. Measuring moisture diffusivity of potato and carrot (core and cortex) during convective hot air and isothermal drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 74, p. 143-152, 2006.

STEINER, R. **Utilización energética de residuos orgánicos en la industria bananera, cafetalera e azucarera en Costa Rica**. Costa Rica: Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule Fur Life Sciences, 2006. 25 p.

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

TELIS, V. R. N. et al. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 343, n. 1-2, p. 49-56, 2000.

TONON, R. V. et al. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea Mart.*) juice. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 94, n. 3-4, p. 215-221, 2009.

VÁQUIRO HERRERA, H. A. **Contribución al estudio y optimización del secado intermitente**: aplicación al secado de mango (*Mangifera indica L var. Tommy Atkins*). Tese (doutorado)-Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2009.

VELÁSQUEZ-ARREDONDO, H. I.; RUIZ-COLORADO, A. A.; OLIVEIRA JUNIOR, S. Ethanol production process from banana fruit and its lignocellulosic residues: energy analysis. **Energy**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 3081-3087, 2010.

WEN-HSING, C. et al. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 31, p. 2170-2178, 2006.

WILKINS, M. R. Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, p. 538-541, 2009.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; OLIVEIRA, F. A. R. Effect of temperature and initial moisture content on sorption isotherms of banana dried by tunnel drier. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 43, p. 1430-1436, 2008a.

_____; _____. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 86, p. 342-348, 2008b.

ZHANG, P. et al. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility-a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 59, p. 443-458, 2005.

_____. et al. Improved bioethanol production through simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic agricultural waste by *Kluyveromyces marxianus* 6556. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, Oxford, v. 26, p. 1041-1046, 2010.

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 14 / 03 / 2011

Harvey Alexander Villa Velez

Assinatura