



TALMA DUARTE FREITAS

**COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE FARINHA DE
ARROZ DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO**

**LAVRAS – MG
2019**

TALMA DUARTE FREITAS

**COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE FARINHA DE
ARROZ DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Engenharia de Alimentos, para a
obtenção do título de Bacharel.

Aprovado em:

Prof. Dra. Fabiana Queiroz, DCA/UFLA

Bárbara Alana Fonseca da Costa, Doutoranda, DCA/UFLA

Professora Bruna de Souza Nascimento
Orientadora

LAVRAS – MG

2019

Resumo

O Arroz passa por processamento que gera grãos quebrados, que podem ser utilizados como matéria-prima para produção de farinha, a qual pode ser usado para melhorar as propriedades funcionais de produtos e formulações alimentícias. Se tratando de um produto alimentício é interessante buscar informações relacionadas à estabilidade física, química e microbiológica deste produto, as quais são dependentes do teor de umidade e de sua interação com matriz. Os parâmetros isotérmicos ajustados pelo modelo matemático GAB modificado foram utilizados para calcular propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais das isotermas de adsorção da farinha de arroz nas temperaturas, de 5, 23 e 45°C. Os valores de energia livre de Gibbs calculados aumentam exponencialmente com o aumento da umidade de equilíbrio e são negativos, indicando que a adsorção de água na farinha de arroz é um processo espontâneo e energeticamente favorável. Para entalpia diferencial o maior valor foi de aproximadamente 12 kJ/mol.K, correspondente ao valor de 0,01 (kg de água/kg de matéria seca) de umidade indicando maior interação sólido-água, já os resultados de entropia integral mostram que maiores valores são encontrados em menores teor de umidade de equilíbrio. Os valores de a entalpia integral da farinha de arroz tende a diminuir até um valor médio de 17 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida aumentou exponencialmente com o incremento do teor de umidade. Para os resultados de entropia integral líquida houve uma queda até um valor médio de 0,055 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida um aumento com o acréscimo do teor de umidade.

Palavras chave: isotermas, propriedades termodinâmicas, modelo de GAB, farinha de arroz, atividade de água.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo Geral	1
1.2 Objetivos específicos/etapas	1
2. Revisão de Literatura	2
2.1 Farinha de Arroz	2
2.2 Atividade de água	3
2.3 Isotermas de sorção	3
2.4 Modelos matemáticos para ajustes de isotermas de sorção.....	5
2.4.1 Modelo de BET	6
2.4.3 Modelo de GAB e GAB modificada.....	6
2.5 Abordagem termodinâmica do processo de sorção.....	7
3. Material e Métodos	8
3.1 Energia Livre de Gibbs.....	10
3.2 Propriedades Diferenciais	11
3.3 Propriedades Integrais.....	12
4. Resultados e discussões.....	13
4.1 Energia livre de Gibbs	13
4.2 Propriedades Diferenciais	15
4.3 Propriedades Integrais.....	17
5. Conclusão	20
6. Referências Bibliográficas	21

1. Introdução

O Arroz é um alimento com grande valor energético, rico em proteínas, fosfato, ferro, cálcio e vitaminas do complexo B. Há proteína espalhada por todo o grão do arroz, permeando pelo amido e permitindo que o mesmo tenha um alto valor nutricional de fácil digestão. Visto todas as características positivas do arroz e o aproveitamento de grãos quebrados devido ao seu processamento, a farinha de arroz se tornou um ótimo ingrediente para a fabricação de produtos, como produtos cárneos, massas e outros (DORS, CASTIGLIONI e AUGUSTO-RUIZ, 2006). Devido a isso, o controle das propriedades física, química e microbiológica deste produto são de fundamental importância.

Controlar o teor de umidade de um alimento, é uns dos métodos mais antigo para se aumentar a vida útil de um produto. Isso pode ser feito removendo a água ou ligando-a de tal forma que o alimento se torna estável a deterioração microbiana e química. Por este motivo, há muitas pesquisas relacionadas às propriedades de sorção de alimentos (LABUZA, 1980).

Através da avaliação das isotermas é possível se ter um estudo da atividade de água de um alimento. As isotermas são curvas que descrevem a interação entre conteúdo de umidade do alimento e atividade de água (IGLESIAS e CHIRIFI, 1982). Segundo Pena et al. (2000), a abordagem termodinâmica das isotermas auxilia na determinação da vida útil do produto, tipo de embalagem, condições de armazenamento e até mesmo na caracterização do produto.

Contudo, para propor critérios científicos confiáveis na predição da estabilidade e armazenamento de alimentos desidratados é necessário uma abordagem termodinâmica do processo de sorção de vapor de água (Silva et al., 2014). Pelo estudo termodinâmico do processo de sorção de vapor de água é possível obter uma interpretação completa do fenômeno de sorção e compreender melhor o mecanismo envolvido.

Neste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com intuito de se determinar propriedades termodinâmicas de produtos alimentícios a partir de dados coletados na literatura, com objetivos geral e específicos descritos a seguir.

1.1 Objetivo Geral

Neste trabalho objetivou-se determinar as propriedades termodinâmicas de farinha de arroz com dados obtidos das isotermas de adsorção encontrados na literatura. Os objetivos específicos, neste caso, foram divididos em 3 diferentes pontos denominados aqui por etapas.

1.2 Objetivos específicos/etapas

1ª etapa - Definição do tema da pesquisa: para a condução da pesquisa o tema escolhido foi determinação das propriedades termodinâmicas de alimentos a partir de dados de isotermas de sorção obtidos da literatura. Para tanto foi necessário utilizar as plataformas

de busca de artigos científicos com palavras chaves como: “isotermas de sorção”; “modelos de GAB”; “isotermas de produtos alimentícios” dentre outras, na língua portuguesa e inglesa.

2ª Etapa - Seleção prévia dos trabalhos encontrados: o critério de seleção dos trabalhos encontrados foram o ano, dando preferência para por trabalhos mais recentes, os que apresentassem modelos de representação dos dados experimentais e, além disso, que apresentasse pelo menos três diferentes temperaturas aplicadas nas isotermas de sorção. O trabalho selecionado foi o do autor SANDOVAL et al. (2011), que fez um estudo sobre a isoterma de adsorção da farinha de arroz. Este trabalho atende todos os critérios citados acima.

3ª Etapa - Cálculo das propriedades termodinâmicas aplicando o método de Othmer (1940) e teoria da compensação que serão descritos no item 3, referente a material e método. Todos os cálculos foram realizados com auxílio do programa Excel. Vale ressaltar que antes da realização dos cálculos um estudo criterioso foi conduzido com base nos conceitos de atividade de água, isotermas de sorção e modelos matemáticos que representam as isotermas de sorção, pontos que serão abordados no tópico de Revisão da Literatura.

2. Revisão de Literatura

2.1 Farinha de Arroz

O processamento do arroz passa por etapas que geram grãos quebrados. Apenas 10% deste arroz podem ser acrescentados ao produto final. Os demais serão utilizados para outras finalidades, como matéria-prima para produção de farinha, neste caso denominada de farinha de arroz a qual pode ser utilizada para melhorar as propriedades funcionais de produtos e formulações alimentícias (DORS, CASTIGLIONI e AUGUSTO-RUIZ, 2006).

Alguns exemplos de produtos que utilizam a farinha de arroz são alimentos para bebês, formulação de panquecas, waffles entre outros. Além do mais, é um ótimo agente de separação de massas de biscoitos refrigerados pela reduzida capacidade de absorção de umidade (DEOBALD e HOUSTON, 1972).

Outras razões que podem ser citadas para esclarecer a utilização da farinha de arroz em produtos alimentícios destacam-se suas características funcionais, sensoriais e reserva energética alta, sendo isso devido ao alto conteúdo de amido. O amido é muito usado em alimentos e aplicações industriais devido a sua capacidade de gelatinização e de agir como espessante (BARBOSA et al., 2006).

Se tratando de um produto alimentício torna-se necessário buscar informações relacionadas à estabilidade física, química e microbiológica deste produto, as quais são dependentes do conteúdo de água e de sua interação com matriz, neste caso a farinha de arroz.

2.2 Atividade de água

A água pode ser considerada um dos componentes mais essenciais dos alimentos, atingindo direta e indiretamente em todas as suas propriedades físicas. O modo como a água afeta a natureza física e as propriedades dos alimentos é complexa devido à interação entre a água e o meio, o que envolve a estrutura física, bem como a composição química dos diversos solutos (PARK, 2001).

Existe uma estreita relação entre o teor de água livre no alimento e seu estado de conservação. O teor de água livre é expresso pela atividade de água (a_w) que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento, e a pressão de vapor de água pura, à mesma temperatura. Ademais, atividade de água pode ser compreendida como a umidade relativa em equilíbrio com o produto a uma certa temperatura (MOHSENIN, 1986).

Através da atividade de água é possível mensurar a intensidade das forças que unem a água com outros componentes não aquosos e, por consequência, a água disponível para o crescimento de microorganismos podendo ocorrer diferentes reações químicas e bioquímicas (ORDOÑEZ, 2005).

A maioria dos microrganismos que provocam deterioração em alimentos apresenta dificuldade de se desenvolver em produtos com a_w abaixo de 0,90. O crescimento de leveduras e fungos é interrompido em a_w menores que 0,85 e 0,70 respectivamente. Um alimento é considerado estável quando a atividade de água é inferior a 0,60 sendo esses alimentos denominado como desidratados (LABUZA, 1980).

2.3 Isotermas de sorção

A atividade de água de um alimento pode ser estudada através das isotermas de sorção, sendo essa uma curva que descreve a relação de equilíbrio entre o teor total de umidade de um alimento e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. Existem diversos fatores que influenciam nessa relação, tais como da estrutura física da superfície do material, composição química e afinidade com a água (BRAGA, 1997).

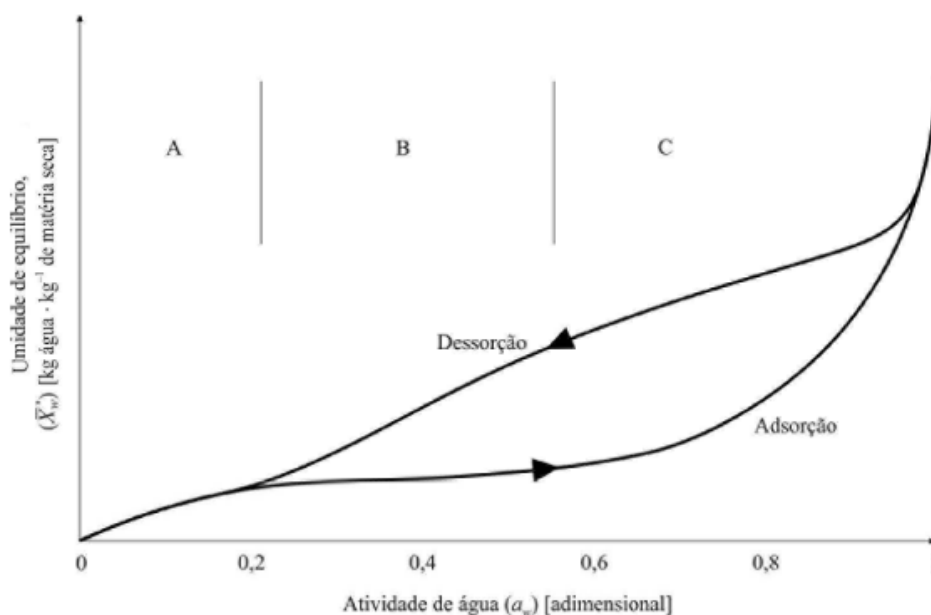
Por meio do estudo e construção de isotermas de umidade, é possível solucionar diversos problemas de processamento e estocagem de produtos alimentícios, entre eles: determinação do tempo de secagem, da vida útil do produto em uma embalagem, e ainda realizar a caracterização de um produto, no equilíbrio, quando este é composto por elementos que apresentam atividades de água (a_w) diferentes (PENA, 2000). Além disso, é possível obter informações quanto as características estruturais de matrizes alimentares, incluindo área de superfície específica, cristalinidade e raio do poro (BONILLIA, 2010).

Uma isoterma de sorção pode ser caracterizada por duas formas: adsorção e dessorção. Na isoterma de adsorção um material com umidade mínima é colocado em contato com determinada condição atmosférica, e assim aumenta a umidade relativa do material e mede-se o peso devido ao ganho de água. Na isoterma de dessorção o material

inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso, devido à saída de água (RAHMAN, 1995).

Para uma mesma atividade de água, a isoterma de dessorção possui valores de umidade de equilíbrio maiores do que os de adsorção, como mostra a Figura 1. A defasagem entre estas duas curvas, é conhecida como histerese, e pode ocorrer devido a vários fatores, tais como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase (LABUZA, 1968).

Figura 1: Histerese de sorção de umidade.



Fonte: TADINI, 2016.

As isotermas de sorção para um sistema alimentício hipotético podem ser divididas em três regiões principais, todas elas evidentes na Figura 1. A região A indica uma água fortemente ligada, não disponível para reações químicas e apresenta uma entalpia de vaporização consideravelmente maior do que a da água pura. Na região B as moléculas de água estão menos fortemente ligadas, e inicialmente estão nas multicamadas. Ademais, são mantidas na matriz sólida por condensação capilar. Já na região C, há o excesso de água presente nos macro-capilares. Nesta região a água é capaz de agir como um solvente e o crescimento microbiano é favorecido, tornando-o um dos principais fatores para que ocorra a reação de deterioração de um alimento (AL-MUHTASEB, MCMINN e MAGEE, 2002).

As características das isotermas de sorção de muitos produtos foram determinados experimentalmente por diversos autores como pode ser visto na Tabela 1, os quais mostram

estudos relacionados a influência da atividade de água nos produtos (OLIVEIRA et al., 2006), avaliação da condição de umidade inicial para o crescimento de microrganismos em alimento (ALCÂNTRA et al., 2009) e os modelos matemáticos aplicados para descrever o processo de sorção.

Tabela 1. Estudos de isotermas de sorção de umidade dos materiais alimentícios.

Material	Adsorção/Dessorção	Temperatura (°C)	Referência
Pedúnculo seco do caju	Adsorção	25 - 40	ALCÂNTRA et al., (2009)
Pitanga em pó	Adsorção	10 - 40	HOFISKY, FIGUEIRÊDO e QUEIROZ, (2007)
Casca de maracujá	Dessorção	25 - 40	OLIVEIRA et al., (2006)
Grão de mamona	Adsorção e Dessorção	25 - 55	GONELI et al., (2016)
Polpa de manga	Adsorção e Dessorção	20 - 50	PAGLARINE et al., (2013)
Pimentão verde	Dessorção	30 - 60	ALVES, STRÖHER e NICOLETI, (2014)
Filmes de quitosana	Adsorção	15 - 30	AGUIRRE-LOREDO, RODRIGUEZ-HERNANDEZ e VELAZQUEZ, (2016)
Polpa de graviola	Adsorção	25 - 40	RODRIGUES, AFONSO e COSTA, (2018)
CMS de tilápia	Adsorção e Dessorção	40 - 60	COSTA et al., (2016)
Farinha de arroz	Adsorção	5 - 45	SANDOVAL, BARREIRO E MULLER (2011)

Fonte: Do Autor, 2019.

2.4 Modelos matemáticos para ajustes de isotermas de sorção

Os modelos matemáticos são utilizados para descrever o comportamento dos dados experimentais das isotermas de sorção através da correlação existente entre teor de umidade do produto analisado e atividade de água. Esta correlação fornece informações essenciais sobre o fenômeno de sorção, tal como quantidade de umidade absorvida na monocamada molecular. Dos trabalhos apresentados na Tabela 1 os modelos mais utilizados são: o

modelo de BET, GAB e Peleg os quais serão apresentados em seguida, além do modelo de GAB modificado.

2.4.1 Modelo de BET

A Equação (1) representa o modelo de BET (Brunauer-Emmer-Teller) comumente utilizado para descrever isotermas de sorção de produtos com valores de atividade de água de até 0,6 (Park e Nogueira, 1992). Para produtos alimentícios o modelo tem sido usado nos intervalos correspondentes a $0,05 < a_w < 0,6$

$$\frac{M_{eq}}{M_0} = \frac{Ba_w}{(1-a_w)(1-a_w+Ba_w)} \quad (1)$$

Em que:

a_w - Atividade de água

B - Constante relacionada ao calor líquido de sorção.

M_0 - Conteúdo de umidade na monocamada

M_{eq} - Conteúdo de umidade de equilíbrio

Alguns autores como Iglesias e Chirife et al. (1976) estudaram e calcularam o teor de umidade na monocamada utilizando o modelo de BET a partir de dados de literatura de isotermas de sorção de umidade para vários tipos de alimentos, através do modelo linearizado de BET.

2.4.3 Modelo de GAB e GAB modificada

A equação de GAB (Guggenheim–Anderson– de Boer) representa um reforço das teorias de BET e Langmuir. Muitos pesquisadores indicam esse modelo para descrever isotermas de sorção de alimentos (Lomauro et al., 1985 e Park et al., 2001). O modelo de GAB é expresso pela Equação 2:

$$\frac{M_{eq}}{M_0} = \frac{awCK}{(1-Kaw)(1-Kaw+CKaw)} \quad (2)$$

Em que:

a_w - atividade de água

M_0 - Conteúdo de umidade na monocamada

M_{eq} - Conteúdo de umidade de equilíbrio

C e K são as constantes de adsorção, relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, em um sítio de sorção (ARAÚJO, 2005).

A equação de GAB foi reconhecida como o mais versátil modelo de sorção. Quirijns et al. (2005) destacou a capacidade do modelo de descrever a isoterma de sorção para deduzir o estado termodinâmica da água ligada e livre em um sistema alimentar, bem como a transição entre eles. Ainda assim, foi mencionado que o modelo GAB não é seguro para materiais com superfícies ásperas ou irregulares como grãos e outros pós ricos em amido.

SANDOVAL et al. (2011) ao realizar estudo sobre isoterma de adsorção de farinha de arroz mostrou que o modelo de GAB não se ajustou perfeitamente aos dados experimentais, e por isso propôs a modificação da equação denominando-a de modelo de GAB modificada representada pela equação (3) o qual será utilizada para base dos cálculos das propriedades termodinâmicas, da farinha de arroz.

$$\frac{M_{eq}}{M_0} = \frac{awCK}{(1-Kaw)(1-Kaw+CKaw)} + \frac{aw^2DCK}{(1-Kaw)(1-aw)} \quad (3)$$

Em que:

a_w - atividade de água

M_0 - Conteúdo de umidade na monocamada

M_{eq} - Conteúdo de umidade de equilíbrio

C e K - Constante do modelo GAB

D – Constante do modelo GAB modificado

2.5 Abordagem termodinâmica do processo de sorção

A abordagem termodinâmica do processo de sorção de vapor de água tem despertado grande interesse dos pesquisadores (AZURA e BERISTAIN, 2006; BERISTAIN et al., 2002; BONILLA et al., 2010; KAYA e KAHYAOGU, 2007; PÉREZ-ALONSO et al., 2006; RIZVI e BENADO, 1984; SÁNCHEZ-SÁENZ et al., 2011; VIGANÓ et al. 2012; SILVA et al., 2014), pois permite propor critérios científicos confiáveis na predição da estabilidade e armazenamento de alimentos desidratados (Silva et al., 2014) os quais vão além de medidas de atividade de água e transição vítrea.

Pelo estudo termodinâmico do processo de sorção de vapor de água é possível obter uma interpretação completa do fenômeno de sorção e compreender melhor o mecanismo envolvido. A energia livre de Gibbs, a entalpia e entropia diferencial e integral são as funções termodinâmicas utilizadas para análise do comportamento de sorção.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma função de estado da termodinâmica que demonstra a quantidade máxima de energia liberada em um processo a pressão e temperatura constantes que está liberado para realizar trabalho útil. Este parâmetro sofre influência de propriedades termodinâmicas relacionada com as espontaneidades da reação. Quando um processo é espontâneo a energia livre de Gibbs é negativa. Em contrapartida, para processos não espontâneos a energia livre de Gibbs é positiva. Deste modo, pode-se

dizer que a energia livre de Gibbs pode apontar a espontaneidade de um processo termodinâmico (MARCINKOWKI, 2006).

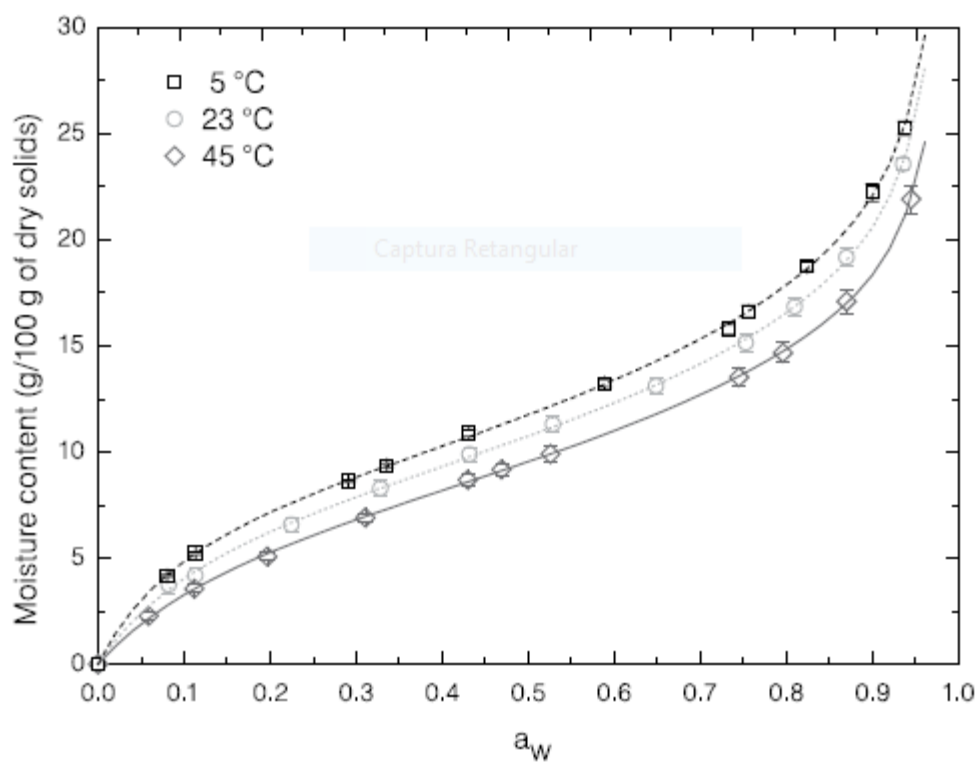
A entalpia diferencial equivale ao calor liberado ou absorvido pelo sistema a pressão constante e indica a intensidade da força de ligação entre o material sólido e a água, isto é, o estado de adsorção entre os mesmos. A função de estado entropia diferencial aponta o grau de desordem em um sistema, de modo que quanto maior a desordem, maior a entropia relacionada a este sistema, sendo relevante na interpretação de processos como secagem, dissolução, hidratação e cristalização, cujo acontecem ao longo da sorção de água por produtos alimentícios. (MARCINKOWKI, 2006).

Através das propriedades integrais é possível interpretar qualitativamente o fenômeno de adsorção. Elas descrevem o grau de desordem e o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção (RIZVI, 1986).

3. Material e Métodos

Após uma seleção criteriosa de trabalhos como citado anteriormente, os cálculos das propriedades termodinâmicas foram realizados a partir de dados experimentais obtidos por SANDOVAL et al. (2011). No trabalho de Sandoval et al. (2011) foram determinadas as isotermas de adsorção da farinha de arroz nas temperaturas de 5°C, 23°C e 45°C como mostrado na figura 2, os modelos utilizados para descrever o processo estão reunidos na Tabela 2.

Figura 2. Curvas das isotermas obtidas de dados experimentais obtidos por Sandoval et al. (2011).



Fonte: SANDOVAL et al. (2011)

Tabela 2. Valores das constantes dos diferentes modelos matemáticos de dados experimentais obtidos por Sandoval et al. (2011).

Modelo	Constante	Temperatura (°C)		
		5	23	45
BET	M_0	0,069	0,063	0,055
	B	15,64	12,76	10,97
	R ² (RMSE)	0,997(0,002)	0,997(0,002)	0,998(0,002)
Peleg	M_0	0,132	0,165	0,092
	B	0,174	0,118	0,152
	C	7,38	0,616	7,41
	D	0,561	7,81	0,670
	R ² (RMSE)	0,999(0,001)	0,999(0,001)	0,999(0,001)
GAB	M_0	0,079	0,073	0,066
	B	18,68	14,92	12,39
	C	0,733	0,738	0,743
	R ² (RMSE)	0,996(0,005)	0,996(0,005)	0,995(0,005)
GAB modificado	M_0	0,095	0,091	0,085
	B	14,50	11,46	9,19
	C	0,601	0,587	0,587
	D	0,002	0,003	0,003
	R ² (RMSE)	0,999(0,001)	0,999(0,002)	0,999(0,001)

Fonte: SANDOVAL et al. (2011)

Dentre os modelos utilizados o mais adequado para descrever o processo foi o modelo de GAB modificado, o qual foi utilizado para determinar as propriedades termodinâmicas a partir do método de Othmer (1940) descrito a seguir.

3.1 Energia Livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs (ΔG), dada em kJ mol^{-1} , pode ser calculada pela Equação 4:

$$\Delta G = RT \ln(a_w) \quad (4)$$

Na qual temperatura absoluta é dada em Kelvin e R corresponde a constante universal dos gases ideais ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). O resultado de mudanças na sorção da água sobre a energia livre de Gibbs é acompanhado frequentemente de mudanças nos valores de entalpia e entropia (SILVA, 2014).

3.2 Propriedades Diferenciais

Através do modelo matemático de isoterma de sorção, é possível calcular a entalpia diferencial que segundo o método de Othmer (OTHMER, 1940) é dado pela equação 5:

$$\frac{d \ln P_v}{d \ln P_v^0} = \frac{H_v^{Dif}(T)}{H_v^0(T)} \quad (5)$$

em que P_v e P_v^0 representam a pressão de vapor de água no adsorvente e a pressão do vapor de água à mesma temperatura de sorção, respectivamente. $H_v^{Dif}(T)$ é entalpia diferencial total da água adsorvida e $H_v^0(T)$ é a entalpia de condensação da água pura.

Como todos os termos da Equação 5 são dependentes da temperatura, portanto é possível integrá-la em relação ao teor de umidade constante, resultando na Equação 6:

$$\ln P = \left(\frac{H_v^{Dif}(T)}{H_v^0(T)} \right)_{Meq} \ln P_v^0 + C' \quad (6)$$

em que C' é a constante de integração.

Caso a relação de $H_v^{Dif}(T)$ e $H_v^0(T)$ continuar constante no intervalo de temperatura analisado, um gráfico de $\ln(P_v)$ versus $\ln(P_v^0)$ resultará em uma reta (Othmer and Sawyer, 1943). Desta forma, como (P_v) e (P_v^0) são dados pelas Equações (7) e (8), respectivamente, obtêm-se a razão de $H_v^{Dif}(T)/H_v^0(T)$ a partir da inclinação da reta, através da regressão linear.

$$\ln \left(\frac{P_v^0}{R} \right) = \frac{A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4}{FT - GT^2} \quad (7)$$

na qual $R=22.105.649,25$; $A=-27.405,53$; $B=97,54$; $C=-0,15$; $D=0,126 \times 10^{-3}$; $E=-0,485 \times 10^7$; $F=4,350$ e $G=0,394 \times 10^{-2}$. Esta equação empírica é válida para o intervalo de temperatura de 273,16 a 533,16 kelvis (ASAE, 1988).

$$P_v = a_w P_v^0 \quad (8)$$

em que a_w é a atividade de água.

Definindo a razão de $H_v^{Dif}(T)/H_v^0(T)$ a partir da inclinação da reta, através da regressão linear é possível calcular a entalpia diferencial (ΔH_{dif}) pela Equação 9:

$$(\Delta H_{dif})_T = \left(\frac{H_v^{dif}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right)_{Meq} H_v^0(T) \quad (9)$$

Em que os valores de $(H_v^0(T))$ definido como entalpia de condensação da água pura em função da temperatura avaliada podem ser obtidos utilizando-se a Equação 10 propostas por Wexler (1976).

$$H_v^0(T) = 6.17 \times 10^4 - 94.18 T + 17.76 \times 10^{-2} T^2 - 2.04 \times 10^{-4} T^3 \quad (10)$$

Através da substituição dos valores de $H_v^{dif}(T)/H_v^0(T)$ e $H_v^0(T)$ na Equação (10) pode-se calcular a entalpia diferencial (ΔH_{dif}) de adsorção em temperaturas variadas.

Substituindo as equações 4 e 9 na equação 11 e rearranjando obtém-se a equação 12 que permite determinar a entropia diferencial (ΔS_{dif}) de adsorção:

$$\Delta G = (\Delta H_{dif})_T - T(\Delta S_{dif})_T \quad (11)$$

$$(\Delta S_{dif})_T = S_l - S_L = \frac{(\Delta H_{dif})_T}{T} - R \ln(a_w) \quad (12)$$

Em que $S_l = (\partial S / \partial N_l)_{T,P}$ é a entropia diferencial molar da água no estado sorvido, S_L é a entropia molar da água líquida pura em equilíbrio com o vapor.

3.3 Propriedades Integrais

A entalpia integral líquida de adsorção é calculada de forma semelhante ao cálculo de (ΔH_{dif}) , porém, fazendo uso de uma nova constante chamada de Pressão de Difusão (ϕ) (RIZVI, 1985).

Neste caso o ϕ é definido como a energia responsável pela difusão da água pelos poros do material durante o processo de adsorção e depende da temperatura e da atividade de água, sendo usada na interpretação da cinética de adsorção. Além disso, é referido como a energia livre da superfície de adsorção, que pode ser calculada através da diferença entre o potencial de superfície dos sítios de adsorção livres e das moléculas adsorvidas (MARCINKOWSKI, 2006).

A equação de entalpia integral é descrita pela equação 13:

$$(\Delta H_{Int})_T = \left(\frac{H_v^{Int}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) \phi H_v^0(T) \quad (13)$$

em que $H_v^{Int}(T)$ é a entalpia integral total da água adsorvida e H_v^0 é a entalpia molar integral de condensação de água pura (AL-MUHTASEB, 2002).

A pressão de difusão (ϕ) pode ser calculada de acordo com o procedimento descrito por Al-Mutusaeb et al. (2004):

$$\varphi = \frac{K_B T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{M_{eq}}{M_0 a_w} da_w \quad (14)$$

Em que (φ) é a pressão de difusão ou potencial de superfície, K_B é a constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), A_m é a área superficial de uma molécula de água ($1.06 \times 10^{-19} \text{ m}^2$) (MAZZA, 1980).

Substituindo a Equação de GAB modificada (Equação 3) na Equação (14), realizando os devidos desenvolvimentos analíticos obtém-se uma definição matemática para a pressão de difusão constante (φ):

$$\varphi = \frac{K_B T}{A_m} \left\{ \ln \left(\frac{1 - k a_w + C k a_w}{1 - k a_w} \right) + \frac{D C K}{(K-1)} \ln[(1 - K_B)(1 - a_w)] \right\} \quad (15)$$

Para calcular a variação da entropia integral também são utilizados cálculos semelhantes aos de ΔS_{Dif} :

$$(\Delta S_{Int})_T = S_1 - S_L = \frac{(\Delta H_{Int})_T}{T} - R \ln(a_w) \quad (16)$$

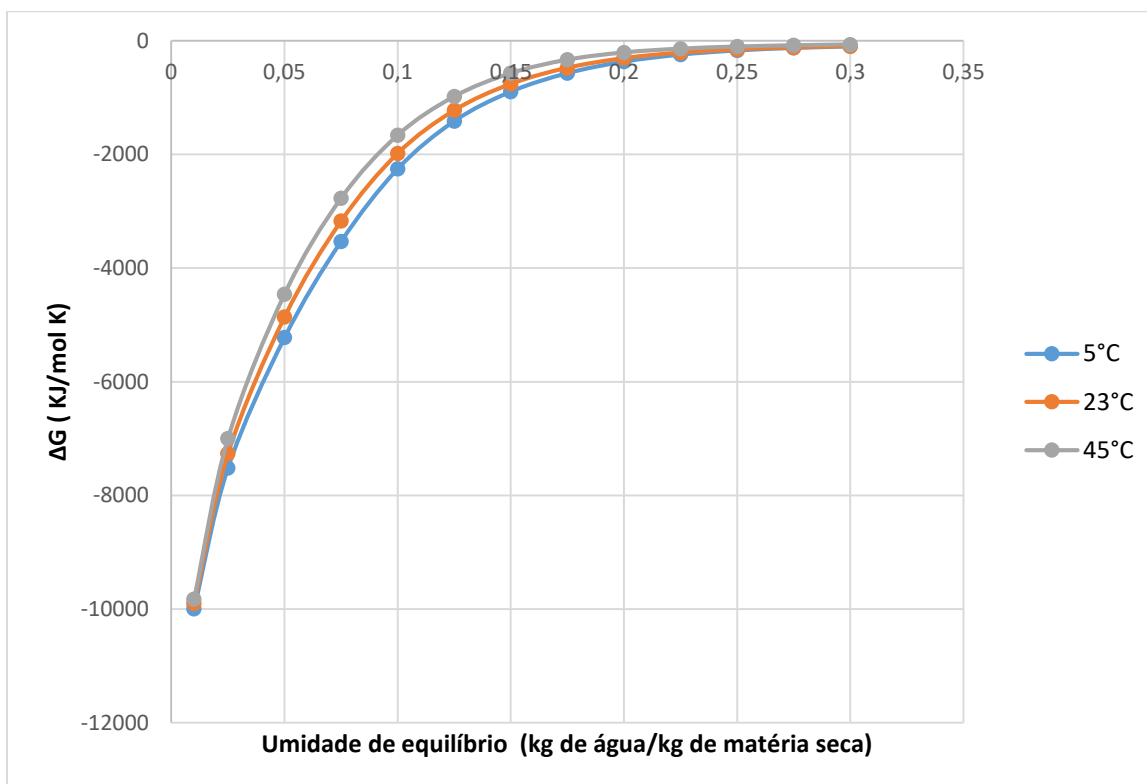
Onde S_1 é a entropia integral molar da água no estado sorvido e S_L é a entropia molar da água líquida pura em equilíbrio com o vapor (AL-MUHTASEB, 2002).

4. Resultados e discussões

4.1 Energia livre de Gibbs

A Figura 3 mostra os resultados obtidos para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio (Meq) da farinha de arroz nas temperaturas de 5, 23 e 45°C. Segundo Iglesias et al (1976), essa propriedade quantitativa a afinidade da água com a superfície de um sólido, em outras palavras: ΔG fornece a energia livre necessária para transferir uma molécula no estado vapor para uma superfície sólida. Além disso, é utilizada para definir critério de espontaneidade ($-\Delta G$) ou não espontaneidade ($+\Delta G$) do processo de adsorção (BHATTACHARVA, NAIYA e MANDAL, 2008).

Figura 3. Energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio para isotermas de adsorção de farinha de arroz a 5°C, 23°C e 45°C.



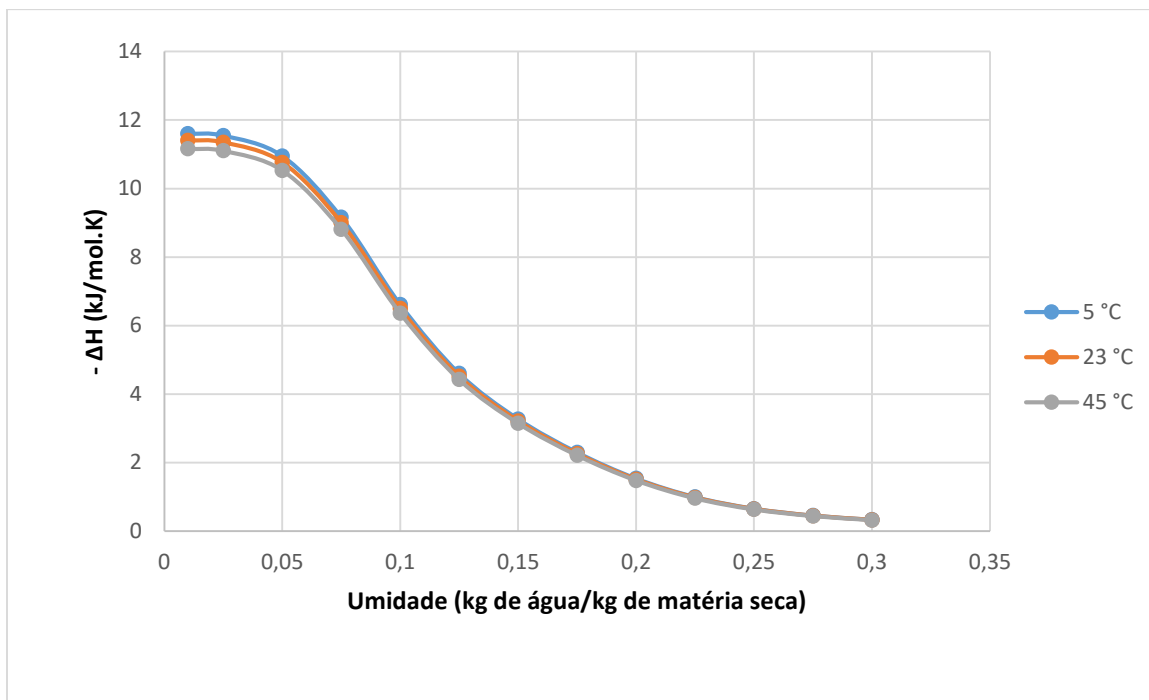
Fonte: Do Autor, 2019.

Os resultados apresentados na Figura 3 mostra que para todas as temperaturas os valores de ΔG , calculados pela equação (4) aumentam exponencialmente com o aumento da umidade de equilíbrio da farinha de arroz até atingirem um valor constante próximo de zero. Além disso, todos os valores são negativos, indicando que a adsorção de água na farinha de arroz é um processo espontâneo. Quanto mais negativo o valor de ΔG mais espontâneo e energeticamente favorável é o processo, fenômeno observado para menores valores de umidade de equilíbrio. Já para níveis mais altos de umidade de equilíbrio, a adsorção ocorre com menos espontaneidade, pois, sob essa condição, as forças de interação entre a matriz e o adsorvente diminuiram devido provável formação de multicamadas de moléculas de água (SILVA et al., 2014). Resultados semelhantes foram observados por Heidemann, Gilioli e Quadri et al. (2014) e Ramos et al. (2017), estudando viabilidade de adsorção de corantes em caule de mandioca e adsorção água do amido de quinoa, respectivamente. Ademais, Ramos et al. (2017) relata que o aumento da temperatura é inversamente proporcional aos valores ΔG , observado também no presente trabalho.

4.2 Propriedades Diferenciais

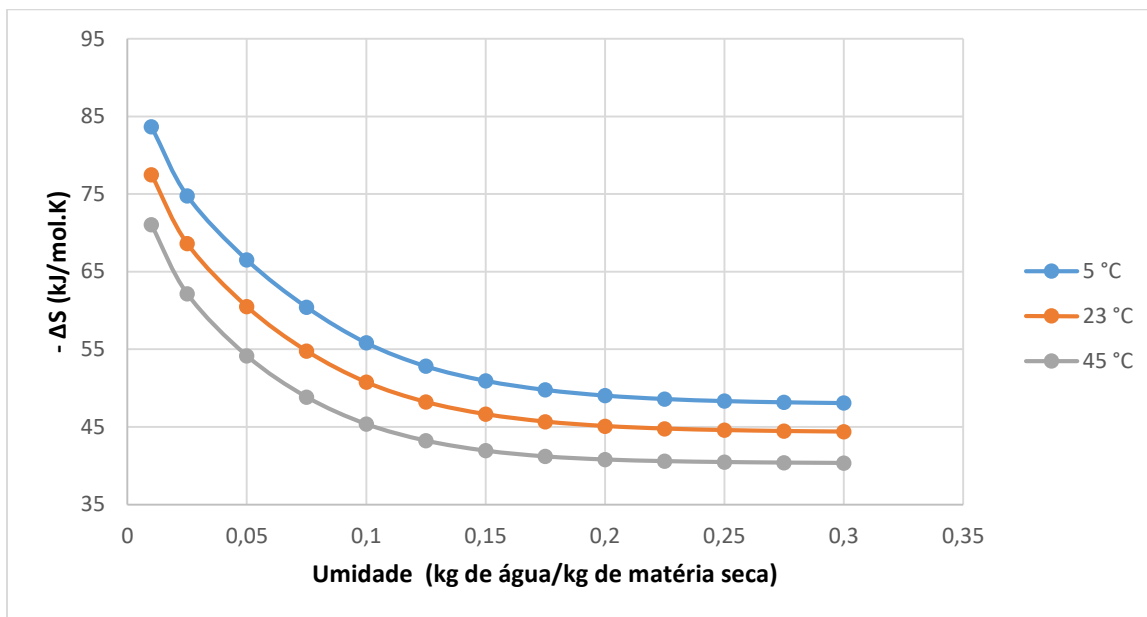
As Figuras 4 e 5 mostram os valores de entalpia e entropia diferencial em função da umidade de equilíbrio, que foram calculados a partir das Equações (9) e (10), respectivamente em três diferentes temperaturas.

Figura 4. Variação de entalpia diferencial em função da umidade de equilíbrio para isotermas de adsorção de farinha de arroz a 5°C, 23°C e 45°C.



Fonte: Do Autor, 2019.

Figura 5. Variação de entropia diferencial em função da umidade de equilíbrio para isotermas de adsorção de farinha de arroz a 5°C, 23°C e 45°C.



Fonte: Do Autor, 2019.

Ambos os parâmetros apresentados pelas Figuras 4 e 5 decrescem exponencialmente com o aumento do teor de umidade até atingirem valores constantes próximos de 0 kJ/mol.K, para ΔH_{dif} e valores médios de 40 kJ/mol.K, para ΔS_{dif} , quando o teor de umidade encontra-se em torno de 0,30 (kg de água/ kg de sólido seco). Resultado semelhante foi encontrado para bagaço de mandioca (POLACHINII et al., 2016); para pós de mirtilo sem adição de qualquer componente, pó de mirtilo contendo 8% de whey proteinisolate (TAO et al., 2018); micropartículas de óleo essencial de alecrim (SILVA et al., 2014).

A entalpia diferencial é o parâmetro termodinâmico referente ao estado de adsorção da água e está diretamente relacionado a estabilidade física, química e microbiológica dos produtos em determinadas condições de armazenamento (KAYA e KAHYAOGU, 2007). A partir da quantificação da entalpia diferencial é possível obter a energia necessária para as moléculas de água se ligarem a um nível específico de umidade e obter informações sobre as mudanças de energia que ocorrem nos alimentos em um determinado nível de umidade, produzido por mudanças diferenciais no teor de umidade de equilíbrio (VIGANÓ et al., 2012). O maior valor ΔH_{dif} encontrado foi de aproximadamente 12 kJ/mol.K, correspondente ao valor de 0,01 (kg de água/kg de matéria seca) de umidade indicando maior interação sólido-água. À medida que os valores de umidade de equilíbrio aumentam a interação sólido-água torna-se mais fraca e há a formação de multicamadas, por consequência menores valores de ΔH_{dif} são observados (LIÉBANES et al., 2006, MCMINN e MAGEE, 2003; RIZVI e BENADO, 1984). Segundo Al-Muhtaseh et al. (2004) o rápido decréscimo de ΔH_{dif} no estágio inicial de adsorção indica a existência de

sítios ativos polares na superfície da farinha de arroz, os quais são preenchidos com moléculas de água da monocamada. A medida que a umidade de equilíbrio aumenta, sítios de ligação com energia menos favoráveis passam a ser preenchidos e por consequência menores valores de ΔH_{dif} são fornecidos.

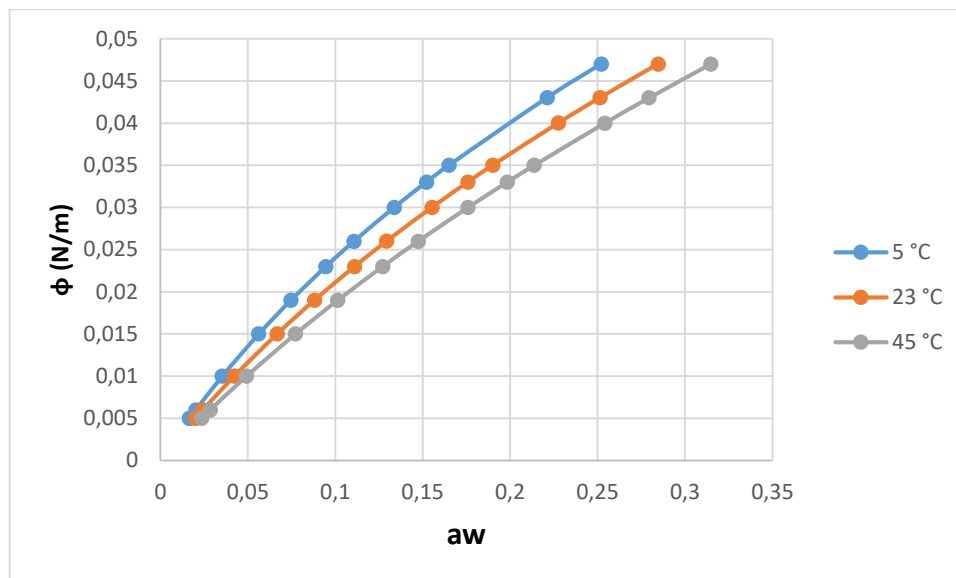
Para a entropia diferencial a Figura 5 mostra que maiores valores são também encontrados em menores teor de umidade de equilíbrio. Segundo Al-Muhtaseb et al. (2004), a entropia diferencial de um alimento é proporcional ao número de locais de sorção disponíveis a um determinado nível de energia, e como adsorção ocorre em todo o produto, então sítios específicos tornar-se preenchido por moléculas de água, de modo que as entropias associadas com os sítios ainda vazios se tornam cada vez menores.

O efeito da temperatura no processo de adsorção fica também evidenciado pelos resultados apresentados pela Figura 5. Menores valores de entropia diferencial são encontrados quando maiores temperaturas são aplicadas no processo de adsorção. Foram reportados resultados semelhantes de ΔS diferencial para sementes de nopal e bagaço de mandioca nos trabalhos (HASSINI, L. et al., 2015 e POLACHINI, T.C et al., 2016).

4.3 Propriedades Integrais

Para a determinação das propriedades integrais o procedimento de cálculo realizado foi semelhante ao usado para determinar as propriedades diferenciais, utilizando, no entanto, uma pressão de difusão constante, calculada pela Equação (15), ao invés de umidade de equilíbrio. A Figura 6 mostra os resultados encontrados para a pressão de difusão da farinha de arroz em função da atividade de água nas temperaturas de 5, 23 e 45°C.

Figura 6. Pressão de difusão em função da atividade de água da farinha de arroz nas temperaturas de 5, 23 e 45°C.

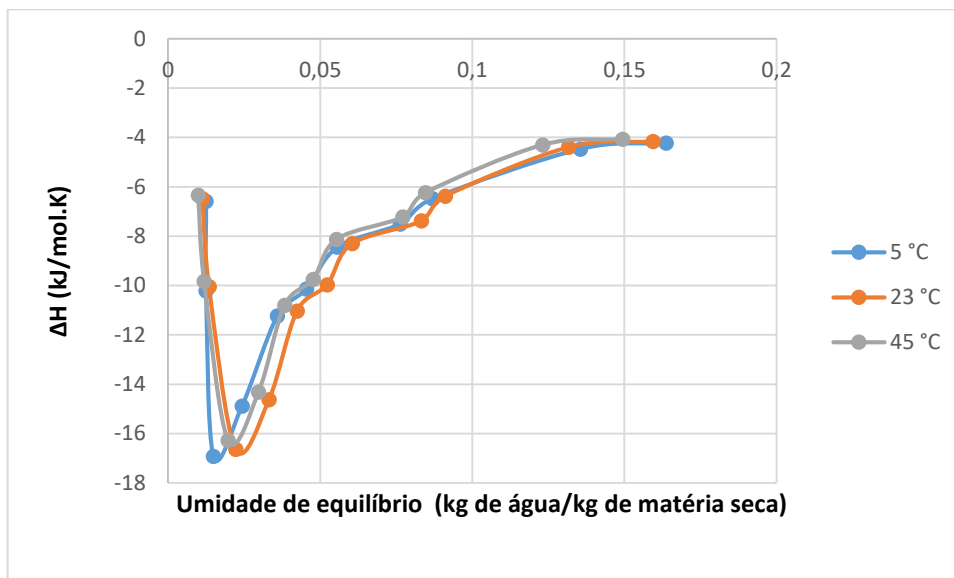


Fonte: Do Autor, 2019.

Como mostra a Figura 6, a pressão de difusão da farinha de arroz aumenta com o aumento de atividade de água para as três temperaturas aplicadas no processo de adsorção. Além disso, é constatado que para maiores temperaturas menores valores de ϕ são encontrados. A pressão de difusão representa o excesso de energia livre na superfície, e fornece uma indicação do aumento da tensão superficial nos locais de absorção devido moléculas sorvidas (FASINA et al., 1999).

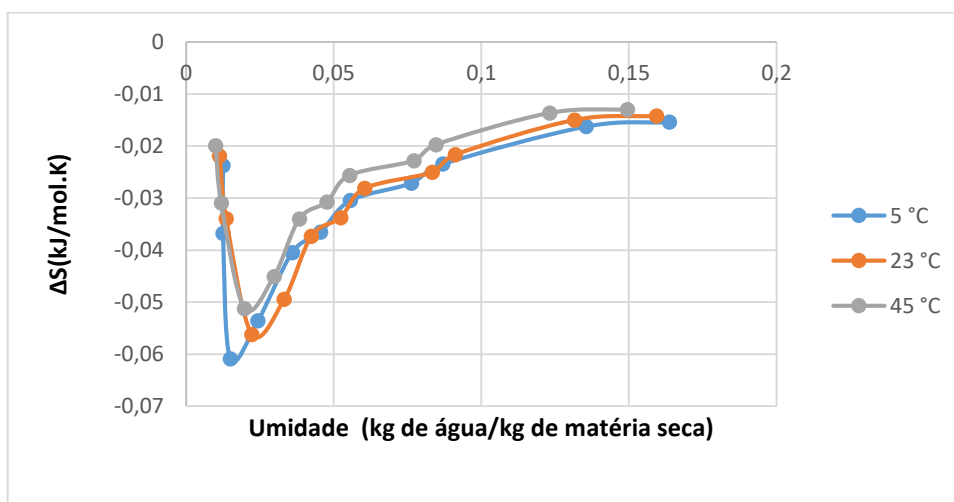
Para as propriedades integrais os resultados são apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente para entalpia e entropia.

Figura 7. Variação de entalpia integral em função da umidade de equilíbrio para isotermas de adsorção de farinha de arroz a 5°C, 23°C e 45°C.



Fonte: Do Autor, 2019.

Figura 8. Variação de entropia integral em função da umidade de equilíbrio para isotermas de adsorção de farinha de arroz a 5°C, 23°C e 45°C.



Fonte: Do Autor, 2019.

A entalpia integral é um parâmetro que mede a energia média de todas as moléculas de água já ligadas na superfície do adsorbato em um determinado teor de umidade (BONILLA et al., 2010) e pode ser interpretada como entalpia de transição ou entalpia de mudança de fase, fornecendo informações sobre as mudanças de energia necessárias para o processo de sorção (VIGANOÓ et al., 2012). A Figura 7 mostra que a entalpia integral

da farinha de arroz tende a diminuir até um valor médio de 17 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida aumentou exponencialmente com o incremento do teor de umidade. Segundo McMinn e Magee (2003) necessidades energéticas altas em baixos teores de umidade indica a presença de sítios polares na superfície do material por consequência, menor mobilidade das moléculas de água. Para o valor máximo de entalpia integral, existe uma cobertura dos sítios de ligação mais fortes e a maior interação água-sólido (FASINA, 2006).

A cobertura de sítios menos favoráveis e a formação de múltiplas camadas de água adsorvida são mencionadas como as principais razões para a diminuição da entalpia integral com o aumento do teor de umidade (KAYA e KAHYAOGLU, 2007). Segundo Aviara et al. (2004), o aumento do teor de umidade, faz com que os sítios adsorventes se tornem saturados e as moléculas de água são retidas das partículas devido à diferença da tensão superficial por um processo de adsorção química. Neste caso, como as forças de tensão superficial são mais fracas e quebradiças, menor energia é requerida, portanto menores valores de entalpia integral são observados.

Para a entropia integral líquida, a Figura 8 mostra uma queda até um valor médio de 0,055 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida um aumento com o incremento do teor de umidade. Este fato pode ser atribuído à diminuição da mobilidade das moléculas de água, à medida que os locais de adsorção disponíveis se tornaram saturados (AVIARA et al., 2002; KAYA e KAHYAOGLU, 2006). Resultado semelhante foi encontrado para batata-doce (FASINA, 2006); batata (MCMINN e MAGEE, 2003) e feijão (FASINA et al., 1999). A queda nos valores de entropia mostra a perda de liberdade rotacional ou grau de liberdade das moléculas de águas devido à forte interação das moléculas de água com a superfície do sólido (MCMINN e MAGEE, 2003).

5. Conclusão

Diante dos resultados obtidos das propriedades termodinâmicas de farinha de arroz com dados das isotermas de adsorção é possível concluir que para todas as temperaturas os valores de energia livre de Gibbs calculados aumentam exponencialmente com o aumento da umidade de equilíbrio da farinha de arroz até atingirem um valor constante próximo de zero. Ademais, todos os valores são negativos, indicando que a adsorção de água na farinha de arroz é um processo espontâneo e energeticamente favorável, fenômeno observado para menores valores de umidade de equilíbrio.

Além disso, o maior valor de entalpia diferencial encontrado foi de aproximadamente 12 kJ/mol.K, correspondente ao valor de 0,01 (kg de água/kg de matéria seca) de umidade, indicando maior interação sólido-água. À medida que os valores de umidade de equilíbrio aumentam a interação sólido-água torna-se mais fraca e há a formação de multicamadas. Já os resultados de entropia integral mostram que maiores valores são encontrados em menores teor de umidade de equilíbrio. Isso se deve ao fato que a entropia diferencial de um alimento é proporcional ao número de locais de sorção

disponíveis a um determinado nível de energia, então sítios específicos tornar-se preenchido por moléculas de água, de modo que as entropias associadas com os sítios ainda vazios se tornam cada vez menores

Por fim, os valores de entalpia integral da farinha de arroz tende a diminuir até um valor médio de 17 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida aumentou exponencialmente com o incremento do teor de umidade, isto porque o aumento do teor de umidade, faz com que os sítios adsorventes se tornem saturados e as moléculas de água são retidas das partículas devido à diferença da tensão superficial por um processo de adsorção química. Como as forças de tensão superficial são mais fracas e quebradiças, menor energia é requerida, portanto menores valores de entalpia integral são observados. Além do mais, os resultados de entropia integral líquida mostram uma queda até um valor médio de 0,055 kJ/mol.K para umidade de equilíbrio de 0,025 (kg de água/kg matéria seca) e em seguida um aumento com o incremento do teor de umidade. Este fato pode ser atribuído à diminuição da mobilidade das moléculas de água, à medida que os locais de adsorção disponíveis se tornaram saturados.

6. Referências Bibliográficas

ABU-GHANNAM, N.; MCKENNA, B. **The application of Peleg's equation to model water absorption during the soaking of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris*L.).** J. Food Eng., London, v. 32, n. 4, p. 391-401, 1997.

AGUIRRE-LOREDO R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ A. I.; VELAZQUEZ G. **Modelagem do efeito da temperatura nas isotermas de sorção de água de filmes de quitosana.** Food Sci. Technol vol.37 n.1, 2016.

ALCÂNTRA. S.R; ALMEIDA F. A. C.; SILVA F. L. H.; GOMES J. P.; **Isotermas de adsorção do pedúnculo seco do caju.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambientalv.13, n.1, p.81–87, 2009.

AL-MUHTASEB A. H.; McMINN W. A. M.; MAGEE T. R. A. **Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a Review.** Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, Vol 80, Part C, June, 2002.

AL-MUHTASEB A.H. Al- ; MEMINN, W.A.M; MAGEE T.R.A. **Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: thermodynamic characteristics,** J. Food Eng. 62 135–142, 2004.

ALVES T. P.; STRÖHER G. R.; NICOLETI J. F. **Isotermas de dessorção de pientão verde e energia envolvida no processo.** XX Congresso Mineiro de Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

ARAÚJO L. F.; OLIVEIRA L. S. C.; NETO A. P.; ALSINA O. L.S.; SILVA F L.H. **Equilíbrio higroscópico da palma forrageira: Relação com a umidade ótima para fermentação sólida**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.9, n.3, p.379-384, 2005.

AVIARA, N.A., AJIBOLA, O.O., DAIRO, U.O. **Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed.** Biosyst. Eng. 83 (4), 423–431, 2002.

AZURA, E., BERISTAIN, C.I. **Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt.** Drying Technol. 24 (11), 1501–1507, 2006.

BARBOSA L. N. ; GARCIA L. V. ; TOLOTTI K. D. ; GOELLNER T.; AUGUSTO-RUIZ W.; SANTO M. E. **Elaboração de embutido tipo mortadela com farinha de arroz.** Vetor, Rio Grande, 16(1/2): 11-20, 2006.

BERISTAIN, C.I., AZURA, E., VERNON-CARTER, E.J. **Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material.** J. Food Sci. 67 (1), 206–211, 2002.

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

BONILLA E.; AZURA E.; BERISTAIN C.I.; VERNON-CARTER E.J; **Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices.** Food Hydrocoll. 24, 633–640, 2010.

BHATTACHARVA, A.K., NAIYA, T.K., MANDAL, S.N., Das, S.K. **Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents.** Chem. Eng. J. 137 (3), 529–541, 2008.

COSTA J. F.; NOGUEIRA R. I.; FREITASSÁ D. G. C.; FREITAS S. P. **Utilização de carne mecanicamente separada (CMS) de tilápia na elaboração e farinha com alto valor nutritivo.** Bol. Inst. Pesca, São Paulo, 2016.

CHAPLIN, J.; JENANE, C.; LUEDERS, M. **Drawbar energy use for tillage operations on Loamy sand.** Transactions of the ASAE, St. Joseph, v.31, p.1692-4, 1988.

DEOBALD, H.J. Rice flours. In: HOUSTON, D.F. (Ed.). **Rice: chemistry and technology.** Saint Paul: American Association of Cereal Chemistry (AACC), p. 264-269, 1972.

DORS G. C.; CASTIGLIONI G. L.; AUGUSTO-RUIZ W. **Utilização da farinha de arroz na elaboração de sobremesa.** Vetor, Rio Grande, 16(1/2): 63-67, 2006.

FASINA, O., AJIBOLA, O., TYLER, R. **Thermodynamics of moisture sorption in winged bean seed and gari.** J. Food Process Eng. 22, 405–418, 1999.

FASINA, O.O., 2006. **Thermodynamic properties of sweetpotato.** J. Food Eng. 75 (2), 149–155. GONELI A. L. D.; CORRÊA P. C.; OLIVEIRA G. H. H.; RESENDE O. R;

GONELI, A. L. D; CORRÊA P. C; OLIVEIRA G. H. H; RESENDE O; **Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 1: Mathematical modeling and hysteresis.** Rev. bras. eng. agríc. ambient. vol.20 no.8 Campina Grande Aug. 2016.

HASSINI, L., BETTAIEB, E., DESMORIEUX, H., TORRES, S.S. and TOUIL, A; **Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds.** Industrial Crops and Products, 67, p. 457–465, 2015.

HEIDEMANN H. M., GILIOLI A., QUADRI. M. G. N. **Estudo da viabilidade do caule de mandioca (Manihot esculenta Crantz) na adsorção de corantes.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, 2014.

HOFSKY V. A.; FIGUEIRÊDO R. M. F.; QUEIROZ A. J. M.; **Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, primer semestre, año/vol. 7, número 001 pp. 11-20, 2007.

IGLESIAS, H.A. ; CHIRIFE, J. **BET monolayer in dehydrated foods and food componentes.** Lebesm. Wiss. u. Technol. , No.9(2) , p.107-113 , 1976.

KAYA, S., KAHVAOGLU, T. **Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon.** J. Food Eng. 78 (2), 413–421, 2007.

LABUZA, T. P. **The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration,** Food Technol, April: 36–59, 1980.

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

LEFFLER, J.E. **The enthalpy–entropy relationship and its implications for organic chemistry.** J. Org. Chem. 20, 1202–1231, 1995.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. **Evaluation of food moisture sorption isotherm equations.** Lebensmittel– Wirssenschaft and Techonologies, London, v.18, n.2, p.111– 117, 1985.

MAUAD M. **Isotermas de sorção de grãos de mamona. Parte 1: Modelagem matemática e histerese.** Revista braileira. eng. agríc. ambient. vol.20 no.8, 2016.

MAZZA, G. **Thermodynamic considerations of water vapour sorption by horseradish roots.** Lebensmittel-Wissenscha und Technologie, v. 13, p. 13–17, 1980.

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plants and animals materials.** 2. ed. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 841 p, 1986.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. **Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits.** Journal of Food Engineering, v. 88, p. 514–521, 2008.

MCMINN, W.A.M., MCKEE, D.J., MAGEE, R.A. **Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes.** J. Food Eng. 79, 481–493,., 2007.

MCMINN, W.A.M., MAGEE, T.R.A. **Thermodynamic properties of moisture sorption of potato.** J. Food Eng. 60 (2), 157–165, 2003.

NAYAK. L, PANDEY J.P. **Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice.** Journal of the Institution of Engineers, 80:43–45, 2000.

PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. **Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions.** Food Sci. Technol., Zürich, v. 36, n. 1, p. 143-151, 2003.

PÉREZ-ALONSO, C., BERISTAIN, C.I., LOBARO-CALLEROS, C., RODRÍGUES-HUEZO, M.E., VernonCarter, E.J. **Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers.** J. Food Eng. 77 (4), 753–760, 2006.

OLIVEIRA M. M.; CAMPOS A. R. N.; DANTAS J. P.; GOMES J. P.; SILVA F. L. H. **Isotermas de dessorção da casca do maracujá (*Passiflora edulis* Sims): determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos.** Ciência Rural, v.36, n.5, 2006.

ORDOÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos.** Porto Alegre: Artmed, p.25-31, 201-203, 2005.

OTHMER, D.F.. **Correlating vapor pressure and latent heat data.** A new plot. Ind. Eng. Chem. 32, 841–856. 1980.

PAGLARINI C. S.; SILVA F. S.; PORTO A. G.; PIASSON D.; SANTOS P. **Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga.** Revista brasileira eng. agríc. ambient. vol.17 n3, 2013.

PARK, K.J.; Bin, A.; BROD, F.P.R. **Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus* sp.) com e sem desidratação osmótica.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.21, n.1, p.73-77, 2001.

PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. **Modelos para ajuste de isoterma de sorção de alimentos**, Engenharia Rural, Piracicaba, v.3, n.1, p.80–86, 1992.

PENA, R.S; RIBEIRO, C.C; GRANDI J.G. **Aplicação de modelos matemáticos bi e triparamétricos na predição das isothermas de adsorção de umidade de guaraná (*Paullinia cupuna*) em pó**. Ciências e Tecnologia de Alimentos, v. 20, n.1, p. 8-11, 2000.

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

QUIRIJNS E. J; VAN BOXTEL A. J.B; VAN LOON W. K. P; VAN S. G. **Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption**. J. Sci. Food Agric. 85: 1805-1814, 2005.

RAHMAN, M.S. **Food Properties Handbook**. 1st ed. CRC Press, Boca Raton, 1995.

RAMOS. A. P, LIMAYLLA-GUERRERO. K. M., TELIS-ROMERO. J, FILHO. J. L. F. **Isotermas e calor isostérico de adsorção da água do amido de quinoa**. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial Vol 15 No. 1 (95-104) Enero _ Junio, 2017.

RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York, Marcel Dekker Inc, . p. 223-309, 1986.

RIZVI, S. S. H. (Ed.). **Engineering properties of foods**. Califórnia: Academic Press, p. 223-309, 1995.

RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L. **Thermodynamic properties of dehydrated foods**. Food Technol. 38, 83–92, 1984.

ROBBINS, D.H.; JOHNSON Jr., C.E. e SHAFER, R.L. **Modeling soil-metal sliding resistance**. St. Joseph, ASAE, . p.108-110. (ASAE Paper), 1988.

RODRIGUES S.; AFONSO M. R. A.; COSTA J. M. C. **Comportamento higroscópico da polpa de graviola em pó obtida por secagem em spray dryer.** Braz. J. Food Technol. vol.21, 2018.

SANDOVAL A. J.; BARREIRO J. A.; MULLER A. J. **Determinação de isotermas de adsorção de umidade da farinha de arroz usando uma técnica dinâmica de sorção de vapor.** Asociación Interciencia, vol. 36, núm. 11, pp. 848, Caracas, Venezuela, 2011.

SÁNCHEZ-SÁENZ, E.O., PÉREZ-ALONSO, C., CRUZ-OLIVARES, J., ROMÁN-GUERREIRO, A., BAÉZGONZÁLEZ, J.G., RODRÍGUEZ-HUEZO, M.E. **Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymers matrices.** Drying Technol. 29 (8), 863–872, 2011.

SILVA, K. S; FERNANDES, S. V. B; BOTREL D. A; QUEIROZ F. **Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions.** Journal of Food Engineering 140, 39–45, 2014.

TADINI C.C; TELIS V. R.N; MEIRELLES A. J. A; FILHO P. A. P; **Operações unitárias na indústria de alimentos** Vol 2, p. 100-102, 2016.

TAO.Y, WU. Y, YANG. J, JIANG. N, WANG. Q, CHU. D, HAN. Y, ZHOU. J. **Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces.** Powder Technology 323 208–218, 2018.

TELIS. V.R.N, GABAS. A.L, Menegalli FC e Telis-Romero J. **Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp.** Thermochemica Acta, 343:49–56, 2000.

TURHAN, M. et al. **Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking.** J. Food Eng., London, v. 53, n. 2, p. 153-159, 2002.

VIGANÓ, J., AZURA, E., TELIS, V.R.N., BERISTAIN, C.I., JIMÉNES, M., TELIS-ROMERO, J. **Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods.** Thermochem. Acta 528, 63–71, 2012.

WEXLER, A. **Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 C. A revision.** J. Res. Natl. Bureau Standards. A. Phys. Chem. 80, 775–785, 1976.