

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA
DE FARELO DE SOJA**

Isabel Cristina Machado Corrêa

Porto Alegre, dezembro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA
DE FARELO DE SOJA**

Isabel Cristina Machado Corrêa

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia de Alimentos para obtenção do
título de Engenheiro de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Caciano P. Zapata
Noreña

Porto Alegre, dezembro de 2011.

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA
DE FARELO DE SOJA**

Isabel Cristina Machado Corrêa

Aprovada em ___/___/___.

BANCA EXAMINADORA

.....
Caciano Zapatta Noreña (Orientador)
Doutor em Engenharia de Alimentos
UFRGS

.....
Prof^ª. Dr^ª Florência Cladera-Olivera
Doutora em Engenharia Química
UFRGS

.....
Prof^ª Dr^ª Aline Schilling Cassini
Doutora em Engenharia Química
UFRGS

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	5
RESUMO	6
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 Objetivos Gerais	9
2.2 Objetivos Específicos.....	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Isotermas de Sorção	10
3.1.1 Histerese	13
3.2 Modelos Matemáticos.....	14
3.2.1 Modelo de Langmuir	15
3.2.2 Modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller).....	15
3.2.3 Modelo de BET Linearizado.....	16
3.2.4 Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer)	16
3.2.5 Modelo de Chen.....	17
3.2.6 Modelo de Chen & Clayton	17
3.2.7 Modelo de Chung & Pfoest (1967).....	17
3.2.8 Modelo de Halsey	18
3.2.9 Modelo de Oswin.....	18
3.2.10 Modelo de Henderson.....	18
3.2.11 Modelo de Aguerre	19
3.2.12 Modelo de Peleg	19
3.3 Propriedades Termodinâmicas	19
3.3.1 Entalpia diferencial ou calor líquido de sorção (Δh_d)	20
3.3.2 Entropia diferencial (ΔS_d)	21
3.3.3 Teoria Compensatória	21
3.3.4 <i>Spreading Pressure</i> (ϕ)	21
3.3.5 Propriedades Integrais.....	22
4 ARTIGO.....	23
REFERÊNCIAS.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_w	Atividade de Água
X_e	Umidade de equilíbrio (Kg água/100 Kg sólido seco)
Δh_d	Entalpia diferencial de sorção (KJ/mol)
ΔS_d	Entropia diferencial de sorção (KJ/mol.K)
λ_{vap}	Calor latente de vaporização da água pura
ΔH_{in}	Entalpia integral de sorção (KJ/mol)
ΔS_{in}	Entropia integral de sorção (KJ/mol.K)
T	Temperatura
T_β	Temperatura isocinética (K)
ϕ	Spreading Pressure (KJ/m ²)
°C	Graus Célsius
K	Graus Kelvin

RESUMO

Farelo de soja é o produto resultante da extração do óleo dos grãos de soja (*Glycine max.* (L) Merrill), por processo mecânico e/ou químico. A determinação das propriedades termodinâmicas é de fundamental importância para a otimização do processo de secagem do farelo de soja, a fim de que se possa reduzir o consumo de energia e os danos ao meio ambiente (LUZ et al., 2006). No entanto, embora seja possível encontrar dados de umidade de equilíbrio para o farelo de soja, não são encontrados na literatura trabalhos que forneçam os valores dessas propriedades. Dessa forma, neste trabalho, foram determinadas as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais (entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, temperatura isocinética e *spreading pressure*) de farelo de soja. Dados experimentais obtidos da literatura foram adequadamente ajustados pela equação de GAB ($R^2 > 0,95$), cujos parâmetros foram utilizados para estimar as propriedades termodinâmicas de desorção do farelo de soja. A entalpia diferencial e a entropia diferencial aumentaram com a diminuição da umidade de equilíbrio e se correlacionaram entre si confirmando a teoria da compensação linear química. O *spreading pressure* aumentou com o aumento da atividade de água. A entalpia integral decresceu com o aumento do teor de umidade de equilíbrio até valores próximos de 3,4 KJ/mol. Já a entropia integral aumentou com o teor de umidade de equilíbrio, porém com valores negativos.

Palavras-chave: farelo de soja, propriedades termodinâmicas, isoterma.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O estudo das propriedades termodinâmicas dos alimentos é fundamental para analisar o comportamento da água durante a secagem. Pode-se determinar o ponto final do processo, onde o produto permanece estável e com um teor de água ótimo, e a energia mínima necessária para realizá-lo (AVIARA & AJIBOLA, 2002).

De acordo com Aguerre et al. (1989), as determinações destas propriedades também são necessárias para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto alimentício quando a taxa de sorção de água (adsorção ou dessorção) é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa.

Conforme Kaya et al (2006), as propriedades de sorção são calculadas através das isotermas de sorção e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais, fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

O calor líquido de sorção, ou entalpia diferencial de sorção (Δh_d), é uma propriedade termodinâmica de sorção de água crucial na análise do fenômeno de transferência de calor e massa, que pode determinar o ponto final da secagem e a quantidade mínima de energia requerida para a secagem do alimento (AVIARA & AJIBOLA, 2002).

A entropia diferencial (ΔS_d), de acordo com Madamba et al (1996), relaciona-se proporcionalmente com o número de sítios de sorção disponíveis em um nível específico de energia do material biológico. Essa propriedade pode ser usada para obter informações quanto à racionalização de energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA; AJIBOLA; DAIRO, 2002).

As propriedades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção; descrevem o movimento e o grau de desordem das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam-se da primeira lei da termodinâmica aplicada para o material adsorvente puro (RIZVI, 1986).

O *spreading pressure* (Φ) é definido como a energia responsável pela difusão da água pelos poros do material durante o processo de sorção e depende da temperatura e da atividade de água, sendo usado na interpretação da cinética de sorção. Stamm (1964) referiu-se ao *spreading pressure* como a energia livre da superfície de sorção, podendo ser estimado através da diferença entre o potencial dos sítios de sorção livres e das moléculas sorvidas.

Entende-se por farelo de soja o produto resultante da extração do óleo dos grãos de soja (*Glycine max.* (L) Merrill), por processo mecânico e/ou químico (BRASIL, 1993). Para chegar a seu destino como farelo, a soja passa pelas etapas de silagem, limpeza, secagem dos grãos, quebra dos grãos, cozimento, laminação, expansão, extração, dessolventização-tostagem, secagem do farelo de soja, peletização, moagem e expedição (SARTORI, 2001; PARAÍSO, 2001).

A determinação das propriedades termodinâmicas é de fundamental importância para a otimização do processo de secagem do farelo de soja, a fim de que se possa reduzir o consumo de energia e os danos ao meio ambiente (LUZ et al., 2006). No entanto, embora seja possível encontrar dados de umidade de equilíbrio para o farelo de soja, não são encontrados na literatura trabalhos que forneçam os valores dessas propriedades, o que justifica a elaboração deste trabalho.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar as propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais (entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, temperatura isocinética e *spreading pressure*) de farelo de soja por meio de isotermas de dessorção obtidas a partir de dados fornecidos na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de farelo de soja a partir de dados experimentais obtidos da literatura.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- obter os parâmetros do modelo de GAB a partir dos dados de umidade de equilíbrio de farelo de soja extraídos da literatura;
- calcular a entalpia e a entropia diferencial de sorção;
- verificar a teoria compensatória entropia/entalpia e obter o valor da temperatura isocinética;
- verificar a espontaneidade do processo de dessorção através do cálculo da energia livre de Gibbs;
- calcular a entalpia e a entropia integrais de sorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Isotermas de Sorção

Quando um produto alimentício é submetido à secagem, tanto seu teor de umidade como sua atividade de água se alteram ao longo do processo. O ar de secagem possui uma determinada umidade relativa e, para qualquer que seja este valor, existe um teor de umidade de equilíbrio do produto com o ar. Neste ponto de equilíbrio, a atividade de água no ar é a mesma do produto (CASSINI, 2004). Esta relação entre o teor de umidade de equilíbrio do produto e a umidade relativa do ar é de grande importância para o desenvolvimento de um processo de secagem, uma vez que especifica o teor de umidade do alimento que pode ser atingido sob quaisquer condições do ar de secagem (HELDMAN E HARTEL, 2000).

De acordo com Mujumdar (1995), é denominado higroscópico o produto seco que consegue absorver água concomitantemente com um abaixamento da pressão de vapor. Produtos diferentes apresentam grande variação em suas propriedades higroscópicas devido, principalmente, a sua estrutura molecular, solubilidade e extensão da superfície reativa.

As isotermas de sorção de um produto são determinadas com o propósito de descrever suas propriedades higroscópicas. São modelos ou equações que relacionam a quantidade de água de um alimento com sua atividade de água para uma dada temperatura.

A Figura 3.1 mostra uma isoterma típica de um alimento. As três zonas em que está dividida a isoterma servem para melhor explicar o fenômeno de sorção. Na medida em que a água é adicionada (adsorção), a composição do produto se move da Zona I (seca) para a Zona III (de alta umidade). A seguir, são apresentadas as características de cada Zona, de acordo com Fennema (2000):

Zona I: a água presente nesta Zona é a mais fortemente ligada e a menos móvel. Essa água associa-se com os grupos polares acessíveis mediante interações água-íon ou água-dipolo, não congela a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e não possui capacidade solvente. Comporta-se simplesmente como parte integrante do sólido. A extremidade mais úmida da Zona I (limite entre as Zonas I e II) corresponde ao conteúdo de umidade da monocamada BET do alimento. O valor da monocamada BET se aproxima da quantidade de água necessária para formar uma monocamada sobre os grupos altamente polares e acessíveis da matéria seca.

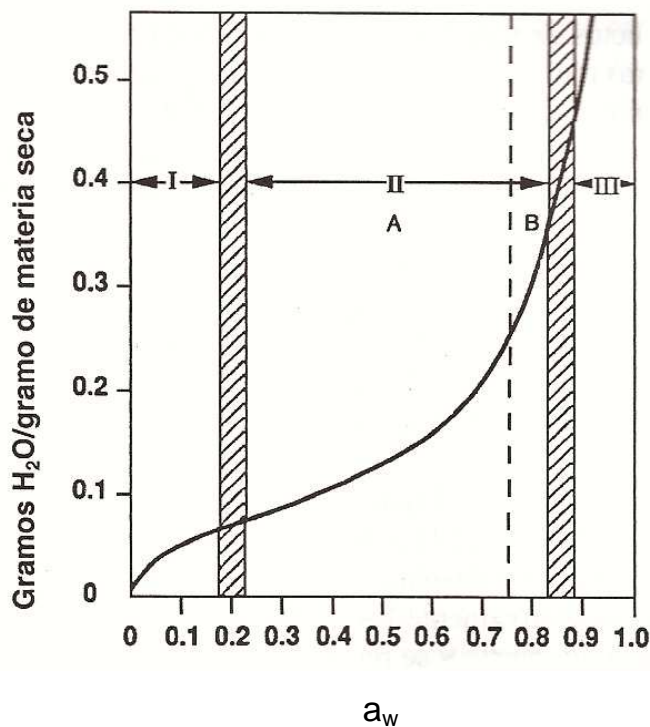


Figura 3.1: Isoterma de sorção de água de um alimento
 Fonte: Fennema, 2000

Zona II: a água presente nesta Zona ocupa os sítios da primeira camada que ainda permanecem livres. Essa água se associa com as moléculas de água vizinhas e com as moléculas de soluto principalmente por pontes de hidrogênio, é um pouco menos móvel que a água da fase III e a maioria não congela a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. No limite entre as Zonas II e III, a água é suficiente para formar uma monocamada verdadeira em torno de moléculas tais como proteínas globulares, sendo também suficiente para reduzir a temperatura de transição vítrea das macromoléculas até que esta se iguale à temperatura do produto. A água das Zonas I e II normalmente constitui menos de 5% da água de um produto alimentício rico em umidade.

Zona III: a adição de mais água causa uma transição vítreo-elástica (*glass-rubber*) em produtos que contêm regiões vítreas, um decréscimo grande da viscosidade e um grande aumento da mobilidade molecular, com o correspondente aumento das velocidades de muitas reações. Essa água é congelável, tem capacidade solvente e é facilmente utilizável pelos microrganismos por sua atividade biológica, crescimento e multiplicação. Se mais água é acrescentada, esta terá as propriedades da água desta Zona e não alterará as propriedades dos solutos existentes.

Existem importantes aplicações associadas às isotermas de sorção no âmbito da ciência e tecnologia de alimentos, tais como cálculo de propriedades termodinâmicas, informações técnicas para armazenamento e embalagem do produto, dados para problemas de otimização e balanço energético nas operações de secagem e congelamento, predição de vida-de-prateleira, entre outros (LIMA, 2008). A análise destas curvas, por exemplo, permite a determinação da umidade de monocamada (X_m) de determinado produto. Menkov (2000) afirma que este é um parâmetro de grande importância para a estabilidade física e química de materiais desidratados em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, escurecimento não enzimático, preservação de componentes do sabor e características estruturais.

Ordoñez (2005) enumerou as aplicações das isotermas de sorção de água dos alimentos.

1. Permitem avaliar a estabilidade dos alimentos. A diminuição da a_w freia o crescimento de microrganismos (nesta ordem: bactérias, leveduras e mofos), de tal forma que se detém totalmente a valores de 0,6 ou inferiores. Igualmente, a velocidade das reações químicas que ocorrem em um alimento, tanto enzimáticas como não-enzimáticas, depende da quantidade de água disponível. À medida que diminui a a_w , a velocidade de reação vai se tornando mais lenta. A valores compreendidos entre 0,2 e 0,3, cessam completamente. A exceção é constituída pela oxidação lipídica, que é mínima nesses valores, mas aumenta à medida que a a_w continua diminuindo. Portanto, a máxima estabilidade dos alimentos ocorre nesses valores.

2. Permitem prever a a_w de misturas de diversos ingredientes. Sempre há intercâmbio de água de um componente a outro do alimento para chegar ao equilíbrio. As isotermas permitem conhecer a a_w dos componentes da mistura e, conseqüentemente, a estabilidade de cada um deles e da mistura.

3. Permitem estimar o tempo máximo de armazenamento do produto em embalagem, com uma permeabilidade ao vapor de água conhecida, em função da quantidade de água adsorvida. Igualmente, pode-se estabelecer o comportamento de um alimento em diferentes condições de armazenamento.

4. Permitem melhorar os processos de conservação fundamentados na redução da quantidade de água, já que, mediante as isotermas de sorção, podemos determinar qual é a

quantidade de umidade residual ideal para determinado alimento. Se a umidade é elevada demais, o produto apresenta menor estabilidade, ao passo que, se a umidade final é muito baixa, representa um gasto adicional na operação. A facilidade ou dificuldade para eliminar água está relacionada com a atividade de água.

5. Permitem determinar a temperatura ideal de armazenamento de produtos congelados, estabelecendo uma relação entre esta e a a_w . A imobilização da água em forma de gelo e o conseqüente aumento da concentração de solutos na água não-congelada diminui a atividade de água no alimento.

3.1.1 Histerese

Uma isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções: adsorção e dessorção. A primeira é feita quando um material mais seco é colocado em várias atmosferas, aumentando a umidade relativa e medindo o aumento de peso devido ao ganho de água. Na segunda, o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso, devido à saída de água (LABUZA, 1968).

O processo de sorção não é totalmente reversível, o que causa uma diferença entre as isotermas de adsorção e as de dessorção. A isoterma de dessorção possui valores de umidade de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção a uma dada atividade de água. A defasagem entre estas duas curvas é denominada de histerese, e pode ocorrer devido a diversos fatores, tais como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase (RAHMAN, 1995).

A Figura 3.2 mostra a diferença entre os caminhos de adsorção e dessorção. Verifica-se que, devido ao fenômeno de histerese, para se atingir determinada umidade, é necessária uma pressão de vapor menor se esta umidade é atingida através de um processo de dessorção do que se é atingida por adsorção (BARUFFALDI & OLIVEIRA, 1998).

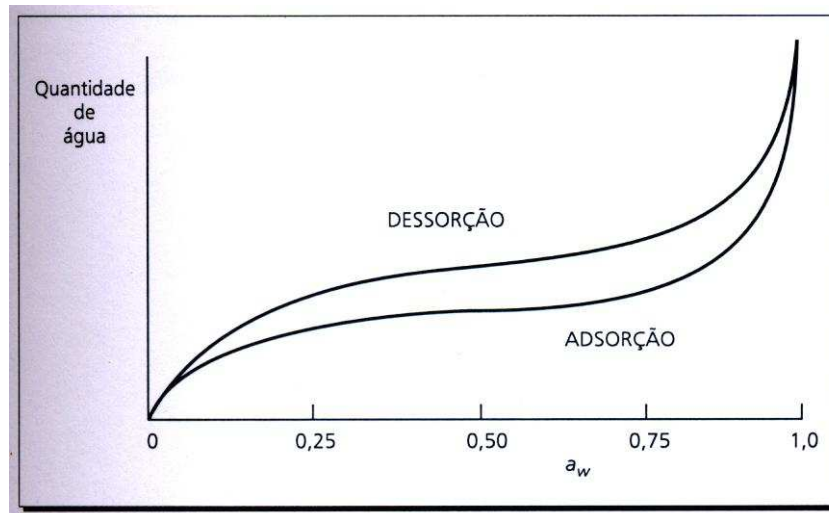


Figura 3.2: Histerese das isothermas de sorção de água (Fonte: Ordoñez et al, 2005)

3.2 Modelos Matemáticos

Visto que a atividade de água depende da composição dos alimentos e da interação dos diferentes constituintes com a água, não existe uma equação geral para isothermas de alimentos (WELTI-CHANES & VERGARA, 1997).

Assim, pela facilidade de quantificação da isoterma, existem muitas equações empíricas que correlacionam os dados experimentais das isothermas de sorção de materiais biológicos.

Uma das importantes aplicações das equações de isothermas é a energia de ligação de água que é traduzida na energia de adsorção. Conforme comentado anteriormente, a outra importante consideração é acerca dos valores de monocamada molecular de água (X_m), que indicam a relação com as reações químicas que determinam a deterioração dos materiais biológicos, através das áreas expostas da matriz sólida.

Com o intuito de prever o comportamento das isothermas, diversos autores propuseram modelos de ajuste de isothermas de sorção. Estes modelos são úteis no conhecimento das características dos produtos. Em sua maioria são modelos empíricos e serão discutidos a seguir.

3.2.1 Modelo de Langmuir

Termodinamicamente falando, a posição simplista ao considerar a condição de equilíbrio aplicada à água livre fornece a taxa de evaporação idêntica à taxa de condensação. Baseada nesta premissa, LANGMUIR (1918) propõe a equação:

$$\frac{X_e}{X_m} = \frac{C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} \quad (1)$$

onde:

X_e é a umidade de equilíbrio (Kg água/Kg sólido seco);

X_m é a umidade na monocamada (Kg água/Kg sólido seco);

a_w é a atividade de água;

C é uma constante.

Essa equação, no entanto, não se apresenta satisfatória para produtos alimentícios, pois o calor de adsorção não é constante em toda a superfície. Nos alimentos, além de ocorrer uma alta interação entre as moléculas adsorvidas, a máxima quantidade de água adsorvida na superfície é maior que o valor de monocamada (BARBOSA & VEGA, 1996).

3.2.2 Modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller)

Tecendo considerações da natureza química da umidade e ampliando o conceito de Langmuir, os autores Brunauer, Emmet e Teller (BET) propõem, para camadas polimoleculares (PARK e NOGUEIRA, 1992):

$$X_e = \frac{(X_m \cdot C \cdot a_w) \cdot [1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}]}{(1 - a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot a_w - C \cdot a_w^{n+1}]} \quad (2)$$

Essa equação tem dois importantes casos especiais:

- quando $n = 1$, ela fica reduzida à equação de Langmuir;
- quando n tende a infinito, ela se reduz à equação de BET linearizada, que veremos a seguir.

3.2.3 Modelo de BET Linearizado

O modelo de BET linearizado (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938) se baseia na suposição de que a água se adsorve em forma de camadas; a primeira se fixa por adsorção sobre pontos uniformemente localizados e as camadas seguintes se fixam entre si mediante pontes de hidrogênio.

A equação geral da isoterma de BET, quando o número de camadas tende a um número infinito, pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{a_w}{(1-a_w).X_e} = \frac{1}{X_m.C} + \frac{a_w.(C-1)}{X_m.C} \quad (3)$$

3.2.4 Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer)

Guggenheim, Anderson e de Boer estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação triparmétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é escrita como (Van der BERG, 1984):

$$X_e = \frac{X_m.C.K.a_w}{(1-K.a_w).(1-K.a_w + C.K.a_w)} \quad (4)$$

Onde C e K são constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, num dado sítio de sorção, dadas por:

$$C = c.\exp\left(\frac{H_m - H_n}{R_G.T}\right) \quad (5)$$

$$K = k_G.\exp\left(\frac{H_p - H_n}{R_G.T}\right) \quad (6)$$

Onde c e k_G são fatores entrópicos (constantes), H_m é a entalpia molar de sorção da monocamada, H_n é a entalpia molar de sorção da multicamada, H_p é a entalpia molar de evaporação da água líquida (BARBOSA E VEGA, 1996).

Quando $K = 1$, a equação de GAB fica reduzida à equação de BET linearizada.

Park e Nogueira (1992) mostraram a conceituação do modelo de GAB, concluindo que por apresentar três parâmetros a serem estimados (X_m , C e K) e sendo uma equação polinomial de grau maior que 2, dependendo do valor numérico de K estimado, o modelo de GAB na sua forma original apresenta uma maior possibilidade de ajuste dos dados experimentais.

Heldman e Hartel (2000) afirmam que este modelo pode ser considerado como o que melhor se ajusta às isotermas de sorção dos produtos alimentícios, sendo um dos mais utilizados para tal fim.

3.2.5 Modelo de Chen

Sua análise é baseada no período transiente da secagem e está limitada a situações em que a difusão é o principal modo de transporte de massa (CHEN, 1971).

$$a_w = \exp[k + A \cdot \exp(B \cdot X_e)] \quad (7)$$

3.2.6 Modelo de Chen & Clayton

CHEN & CLAYTON (1971), tentaram relacionar a dependência das isotermas com a temperatura obtendo a equação:

$$a_w = \exp[-A \cdot T^B \cdot \exp(-C \cdot T^D \cdot X_e)] \quad (8)$$

3.2.7 Modelo de Chung & Pfof (1967)

Este modelo é baseado na premissa que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o conteúdo de umidade (CHUNG & PFOF, 1967).

$$\text{Ln}(a_w) = -\frac{A}{R.T} \cdot \exp[-B.X_e] \quad (9)$$

ou

$$X_e = E - F.Ln[(-T + C).Ln(a_w)] \quad (10)$$

3.2.8 Modelo de Halsey

HALSEY (1948) desenvolveu um modelo para a condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície.

$$a_w = \exp\left(\frac{-A}{X_e^B}\right) \quad (11)$$

3.2.9 Modelo de Oswin

O modelo baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. Apresenta algumas vantagens sobre os modelos cinéticos de BET e GAB, pois inclui apenas duas constantes de fácil linearização. É um modelo empírico, definido como (CHINNAN & BEAUCHAT, 1985):

$$a_w = A \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B \quad (12)$$

3.2.10 Modelo de Henderson

Um dos modelos mais usados para a predição de isotermas é a equação empírica (ASAE, 1991.b):

$$1 - a_w = \exp\left[-(k.X_e^n)\right] \quad (13)$$

Ou sua modificação:

$$1 - a_w = \exp\left[-\left(k \cdot T \cdot X_e^n\right)\right] \quad (14)$$

3.2.11 Modelo de Aguerre

Semelhante aos modelos de Chung e Chen, tenta relacionar a isoterma com as temperaturas (AGUERRE, SUAREZ, & VIOLLAZ, 1989):

$$Y \cdot \ln(a_w) = K_1 \cdot K_2^{X_e} \quad (15)$$

Com:

$$Y = \left(\frac{1}{380,5} - \frac{1}{T}\right) - 1 \quad (16)$$

3.2.12 Modelo de Peleg

Modelo empírico de quatro parâmetros, tenta conjugar duas tendências em uma equação (PELEG, 1993).

$$X_e = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (17)$$

A restrição para esta equação é que $n_1 < 1$ e $n_2 > 1$.

3.3 Propriedades Termodinâmicas

O estudo das propriedades termodinâmicas dos alimentos é fundamental para analisar o comportamento da água durante a secagem. Pode-se determinar o ponto final do processo, onde o produto permanece estável e com um teor de água ótimo, e a energia mínima necessária para realizá-lo (AVIARA & AJIBOLA, 2002).

Por essa razão, as propriedades termodinâmicas de sorção de água são de fundamental importância para a análise de projetos de equipamentos em vários processos de preservação, secagem, armazenamento, acondicionamento e misturas de alimentos (AVIARA; AJIBOLA; ONI, 2004).

De acordo com Aguerre et al. (1986), as determinações destas propriedades também são necessárias para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto alimentício quando a taxa de sorção de água (adsorção ou dessorção) é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa.

Conforme Kaya et al. (2006), as propriedades de sorção são calculadas através das isotermas de sorção e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

3.3.1 Entalpia diferencial ou calor líquido de sorção (Δh_d)

O calor líquido de sorção (Δh_d), também chamado de calor isostérico líquido, é definido como o calor de sorção total no alimento menos o calor de vaporização da água a certa temperatura (TSAMI et al., 1990) e é considerado um indicador das forças atrativas intermoleculares entre os sítios de sorção e o vapor de água (WANG & BRENNAN, 1991).

$$\Delta h_d = \Delta H_d - \lambda_{vap} \quad (18)$$

Este é um bom parâmetro para se estimar a quantidade mínima de calor requerida para remover uma quantidade de água e permite algumas deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que acontecem na superfície dos alimentos (GOUVEIA et al., 1999 e ALMEIDA et al., 1999).

Um método largamente usado para se calcular o calor isostérico de vários alimentos baseia-se na equação de Clausius-Clapeyron (Iglesias & Chirife, 1976), dada por:

$$\left. \frac{d(\ln(a_w))}{d(1/T)} \right|_{X=cte} = -\frac{\Delta h_d}{R} \quad (19)$$

3.3.2 Entropia diferencial (ΔS_d)

A entropia diferencial (ΔS_d) relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico (MADAMBA et al, 1996). Essa propriedade termodinâmica pode ser usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA, 2002).

3.3.3 Teoria Compensatória

Conforme Leffer et al. (1955), a Teoria Compensatória propõe a seguinte relação linear entre (Δh_d) e (ΔS_d):

$$\Delta h_d = T_\beta \cdot \Delta S_d + \Delta G \quad (20)$$

onde T_β é a temperatura isocinética (K) e ΔG é a energia livre de Gibbs à T_β (KJ/mol).

O valor de ΔG (energia livre de Gibbs) define se o processo de sorção estudado é espontâneo ($\Delta G < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G > 0$) (APOSTOLOPOULOS & GILBERT, 1990).

A teoria compensatória pode ser aplicada se a temperatura isocinética – T_β - for diferente da temperatura média harmônica - T_{hm} - (KRUG et al, 1976), dada por:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (21)$$

onde T_i é a temperatura absoluta e n é o número de isotermas utilizadas.

3.3.4 Spreading Pressure (Φ)

O *spreading pressure* (Φ) é definido como a energia responsável pela difusão da água pelos poros do material durante o processo de sorção e depende da temperatura e da atividade de água, sendo usado na interpretação da cinética de sorção. Stamm (1964) referiu-se ao *spreading pressure* como a energia livre da superfície de sorção, podendo ser estimado através da diferença entre o potencial dos sítios de sorção livres e das moléculas sorvidas.

O cálculo do *spreading pressure* (Φ , em KJ/m²) pode ser determinado de acordo com o procedimento analítico descrito por Iglesias et. al (1976) e Fasina et. al (1999), mostrado na seguinte equação:

$$\Phi = \frac{K_B.T}{A_m} \cdot \int_0^{a_w} \frac{X}{X_m \cdot a_w} \cdot d(a_w) \quad (22)$$

onde:

K_B é a constante de Boltzmann (1,38x10⁻²³ J/K);

A_m é a área superficial de uma molécula de água (de acordo com Mazza, 1980, igual a 1,06x10⁻¹⁹ m²).

Quando a a_w tende a zero, a integral da Equação 8 é indeterminada. Por isso, para o cálculo da integral desta equação, deve-se assumir uma relação empírica entre a atividade de água e seu respectivo valor de umidade de equilíbrio (LI et al., 1994). O *spreading pressure*, para as diferentes temperaturas estudadas, foi calculado em valores de atividades de água maiores que 0,05, utilizando-se a equação de GAB (equação 1), como segue:

$$\Phi = \frac{K_B.T}{A_m} \cdot \ln \left[\frac{1 + C.k.a_w - k.a_w}{1 - k.a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (23)$$

3.3.5 Propriedades Integrais

As quantidades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção. Descrevem o grau de desordem e o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam-se da primeira lei da termodinâmica aplicada para o material adsorvente puro (RIZVI, 1986).

A entalpia integral de sorção (ΔH_{in}) pode ser obtida de forma semelhante ao cálculo da entalpia diferencial, porém fazendo-se uso da propriedade denominada *spreading pressure* (Φ) ao invés do teor de água de equilíbrio (X_e).

A equação utilizada para estimar os valores de entalpia e entropia integrais é a que segue (HILL E RIZVI, 1982):

$$\ln(a_w)_{\Phi=cte} = -\frac{\Delta S_{in}}{R} - \frac{\Delta H_{in}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (24)$$

4 ARTIGO

As próximas páginas contêm um artigo a ser submetido na revista *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, formatado de acordo com as normas de publicação da revista.

1 **PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA**
2 **DE FARELO DE SOJA**

3
4 **Isabel Cristina Machado Corrêa**

5 Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

6 Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos

7 Av. Bento Gonçalves, 3900 – Agronomia – Campus do Vale

8 Porto Alegre/RS – Brasil

9 e-mail: crisbelmachado@hotmail.com

10
11 **Caciano P. Zapata Noreña**

12 Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

13 e-mail: czapatan@gmail.com

14
15 **RESUMO**

16 As propriedades termodinâmicas diferenciais e integrais (entalpia, entropia, energia livre de
17 Gibbs, temperatura isocinética e *spreading pressure*) de farelo de soja foram determinadas.
18 Dados experimentais obtidos da literatura foram adequadamente ajustados pela equação de
19 GAB ($R^2 > 0,95$), cujos parâmetros foram utilizados para estimar as propriedades
20 termodinâmicas de dessecção do farelo de soja. A entalpia diferencial e a entropia diferencial
21 aumentaram com a diminuição da umidade de equilíbrio e se correlacionaram entre si
22 confirmando a teoria da compensação linear química. O *spreading pressure* aumentou com o

23 aumento da atividade de água. A entalpia integral decresceu com o aumento do teor de
24 umidade de equilíbrio até valores próximos de 3,4KJ/mol. A entropia integral, porém,
25 aumentou com o teor de umidade de equilíbrio, entretanto com valores negativos, alcançando
26 valores de até -0,02KJ/mol.K.

27 **Palavras-chave:** farelo de soja, propriedades termodinâmicas, isoterma.

28

29

SUMMARY

30 The differential and integral thermodynamic properties (enthalpy, entropy, Gibbs free energy,
31 temperature isokinetic and spreading pressure) of soybean meal were determined.
32 Experimental data obtained from the literature were adjusted appropriately GAB equation
33 ($R^2 > 0.95$), whose parameters were used to estimate the thermodynamic properties of
34 desorption of soybean meal. The differential enthalpy and entropy difference increased with
35 decreasing equilibrium moisture content and correlated with each other confirming the theory
36 of linear chemical compensation. The spreading pressure increased with increasing water
37 activity. The integral enthalpy decreased with increase in equilibrium moisture content until
38 values close to 3.4 kJ/mol. The integral entropy, however, increased with the equilibrium
39 moisture content, but negative values, reaching values up to -0.02 kJ/mol.K.

40 **Keywords:** soybean meal, thermodynamic properties, isotherm.

41

1. INTRODUÇÃO

43 O estudo das propriedades termodinâmicas dos alimentos é fundamental para analisar
44 o comportamento da água durante a secagem. Pode-se determinar o ponto final do processo,
45 onde o produto permanece estável e com um teor de água ótimo, e a energia mínima
46 necessária para realizá-lo (AVIARA & AJIBOLA, 2002).

47 De acordo com Aguerre et al. (1989), as determinações destas propriedades também
48 são necessárias para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções
49 aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto
50 alimentício quando a taxa de sorção de água (adsorção ou dessorção) é dada em função de um
51 processo simultâneo de transferência de calor e massa.

52 Conforme Kaya et al. (2006), as propriedades de sorção são calculadas através das
53 isotermas de sorção e, a partir delas, predizem as principais funções que quantificam as
54 entalpias e entropias diferenciais e integrais, fundamentais na análise da exigência energética
55 e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

56 O calor líquido de sorção, ou entalpia diferencial de sorção (Δh_d), é uma propriedade
57 termodinâmica de sorção de água, crucial na análise dos fenômenos de transferência de calor
58 e massa, que pode determinar o ponto final da secagem e a quantidade mínima de energia
59 requerida para a secagem do alimento (AVIARA & AJIBOLA, 2002).

60 A entropia diferencial (ΔS_d), de acordo com Madamba et al (1996), relaciona-se
61 proporcionalmente com o número de sítios de sorção disponíveis em um específico nível de
62 energia do material biológico. Essa propriedade pode ser usada para obter informações quanto
63 à racionalização de energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto
64 (AVIARA; AJIBOLA; DAIRO, 2002).

65 As propriedades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção.
66 Descrevem o movimento e o grau de desordem das moléculas de água, além da energia
67 envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam-se da primeira lei da
68 termodinâmica aplicada para o material adsorvente puro (RIZVI, 1986).

69 O *spreading pressure* (Φ) é definido como a energia responsável pela difusão da água
70 pelos poros do material durante o processo de sorção e depende da temperatura e da atividade
71 de água, sendo usado na interpretação da cinética de sorção. Stamm (1964) referiu-se ao

72 *spreading pressure* como a energia livre da superfície de sorção, podendo ser estimado
73 através da diferença entre o potencial dos sítios de sorção livres e das moléculas sorvidas.

74 Entende-se por farelo de soja o produto resultante da extração do óleo dos grãos de
75 soja (*Glycine max.* (L) Merrill), por processo mecânico e/ou químico (BRASIL, 1993). Para
76 chegar a seu destino como farelo, a soja passa pelas etapas de silagem, limpeza, secagem dos
77 grãos, quebra dos grãos, cozimento, laminação, expansão, extração, dessolventização-
78 tostagem, secagem do farelo de soja, peletização, moagem e expedição (SARTORI, 2001;
79 PARAÍSO, 2001).

80 A determinação das propriedades termodinâmicas é de fundamental importância para a
81 otimização do processo de secagem do farelo de soja, a fim de que se possa reduzir o
82 consumo de energia e os danos ao meio ambiente (LUZ et al., 2006). No entanto, embora seja
83 possível encontrar dados de umidade de equilíbrio para o farelo de soja, não são encontrados
84 na literatura trabalhos que forneçam os valores dessas propriedades.

85 Assim, o presente trabalho tem como objetivo determinar as propriedades
86 termodinâmicas diferenciais e integrais (entalpia, entropia, energia livre de Gibbs,
87 temperatura isocinética e *spreading pressure*) de farelo de soja por meio de isotermas de
88 dessorção obtidas a partir de dados fornecidos na literatura.

89

90 **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

91 Os cálculos de entalpia diferencial, entropia diferencial, energia livre de Gibbs,
92 temperatura isocinética, entalpia integral, entropia integral e *spreading pressure* foram
93 realizados utilizando o *software* Microsoft Excel 2003.

94 As propriedades termodinâmicas para o farelo de soja foram calculadas com base em
95 dados experimentais de umidade de equilíbrio em função da atividade de água publicados por
96 Luz et al. (2006) e podem ser visualizados na Tabela 1.

97 Tabela 1 – Dados experimentais de umidade de equilíbrio, X_e (Kg água/Kg sólido seco), em
 98 função da atividade de água, a_w

50°C		60°C		70°C	
a_w	X_e	a_w	X_e	a_w	X_e
0,111	0,034	0,110	0,029	0,109	0,023
0,192	0,046	0,179	0,035	0,166	0,033
0,433	0,068	0,433	0,078	0,433	0,141
0,594	0,106	0,574	0,101	0,554	0,093
0,744	0,185	0,741	0,172	0,738	0,184
0,799	0,240	0,782	0,233	0,765	0,221

99 Fonte: Luz et al. (2006)

100

101 2.1 Isotermas de Sorção

102 O modelo de Guggenheim-Anderson-de Bôer (GAB) foi usado para analisar os

103 dados das isotermas de sorção de água. Esse modelo é dado pela seguinte equação (VAN

104 DEN BERG, 1985):

105

$$106 \quad X_e = \frac{X_m \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)} \quad (1)$$

107

108 onde:

109 X_e é a umidade de equilíbrio (kg água/100 kg de sólido seco);

110 X_m é a umidade na monocamada (kg água/100 kg de sólido seco);

111 C é a constante de Guggenheim relacionada às propriedades da monocamada;

112 K é o fator que corresponde às propriedades da multicamada;

113 a_w é a atividade de água do produto.

114 Os critérios utilizados para avaliar se o ajuste do modelo aos dados experimentais é
115 adequado foram o coeficiente de determinação (R^2) e o módulo do desvio médio relativo (P),
116 definido como a média da porcentagem de diferença relativa entre os valores experimentais e
117 preditos (LOMAURO et al., 1985).

118 O valor de P, dado em %, é obtido pela seguinte expressão:

119

$$120 \quad P = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|(X_i - X_{pi})|}{X_i} \quad (2)$$

121

122 onde:

123 X_i são os valores obtidos experimentalmente (kg água/100 kg de sólido seco);

124 X_{pi} são os valores preditos pelo modelo (kg água/100 kg de sólido seco);

125 n é o número de dados experimentais

126

127 **2.2 Propriedades Termodinâmicas**

128

129 **2.2.1 Entalpia Diferencial (Δh_d)**

130 A entalpia diferencial (Δh_d) foi calculada a partir da equação re-arranjada de Clausius-
131 Clapeyron (RIZVI, 1986):

132

$$133 \quad \left. \frac{d(\ln(a_w))}{d(1/T)} \right|_{X_e=cte} = - \frac{\Delta h_d}{R} \quad (3)$$

134

135 onde:

136 a_w é a atividade de água;

137 T é a temperatura (K);

138 Δh_d é a entalpia diferencial (KJ/mol);

139 R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ KJ/mol.K);

140 X_e é a umidade de equilíbrio (Kg água/Kg sólido seco).

141 A inclinação da reta obtida ao plotar $\ln(a_w)$ em função de $1/T$, em teores de umidade
142 constante, multiplicada por R fornece o valor de $-\Delta h_d$. Nesta abordagem, considera-se que Δh_d
143 independe da temperatura (RIZVI, 1986).

144

145 **2.2.2 Entropia Diferencial (ΔS_d)**

146 Fasina et al. (1997) e Fasina et al. (1999) mostram que a entropia diferencial está
147 relacionada com a entalpia diferencial através da seguinte equação:

148

$$149 \quad \ln(a_w)_{X_e=cte} = \frac{\Delta S_d}{R} - \frac{\Delta h_d}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

150

151 Assim, a entropia diferencial foi calculada a partir da mesma análise de regressão a
152 partir da qual foi determinada a entalpia diferencial.

153 Este método de cálculo para entalpias e entropias diferenciais foi utilizado por Aguerre
154 et al (1986).

155

156 **2.2.3 Teoria Compensatória e Energia Livre de Gibbs**

157 Conforme Leffer et al. (1955), a Teoria Compensatória propõe a seguinte relação
158 linear entre (Δh_d) e (ΔS_d):

159

$$160 \quad \Delta h_d = T_\beta \cdot \Delta S_d + \Delta G \quad (5)$$

161 onde T_{β} é a temperatura isocinética (K) e ΔG é a energia livre de Gibbs à T_{β} (KJ/mol).

162 O valor de ΔG (energia livre de Gibbs) define se o processo de sorção estudado é
163 espontâneo ($\Delta G < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G > 0$) (APOSTOLOPOULOS & GILBERT,
164 1990).

165 A teoria compensatória pode ser aplicada se a temperatura isocinética – T_{β} - for
166 diferente da temperatura média harmônica - T_{hm} - (KRUG et al, 1976), dada por:

167

$$168 \quad T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (6)$$

169

170 onde T_i é a temperatura absoluta e n é o número de isothermas utilizadas.

171

172 **2.2.5 Entalpia Integral (ΔH_{in}), Entropia Integral (ΔS_{in}) e *Spreading Pressure* (Φ)**

173 A equação utilizada para estimar os valores de entalpia e entropia integrais é (HILL E
174 RIZVI, 1982):

175

$$176 \quad \ln(a_w)_{\Phi=cte} = -\frac{\Delta S_{in}}{R} - \frac{\Delta H_{in}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

177

178 A entalpia integral de sorção (ΔH_{in}) é obtida de forma semelhante ao cálculo da
179 entalpia diferencial, porém fazendo-se uso da propriedade denominada *spreading pressure*
180 (Φ) ao invés do teor de água de equilíbrio (X_e).

181 O cálculo do *spreading pressure* (Φ , em KJ/m²) pode ser determinado de acordo com
182 o procedimento analítico descrito por Iglesias et. al (1976) e Fasina et. al (1999), mostrado na
183 seguinte equação:

184
$$\Phi = \frac{K_B.T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{X}{X_m.a_w} .d(a_w) \quad (8)$$

185 onde:

186 K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K);

187 A_m é a área superficial de uma molécula de água (de acordo com Mazza, 1980, igual a
188 $1,06 \times 10^{-19}$ m²).

189 Quando a a_w tende a zero, a integral da Equação 8 é indeterminada. Por isso, para o
190 cálculo da integral desta equação, deve-se assumir uma relação empírica entre a atividade de
191 água e seu respectivo valor de umidade de equilíbrio (LI et al., 1994). O *spreading pressure*,
192 para as diferentes temperaturas estudadas, foi calculado em valores de atividades de água
193 maiores que 0,05, utilizando-se uma equação similar à de GAB (equação 1), como segue:

194

195
$$\Phi = \frac{K_B.T}{A_m} .\ln \left[\frac{1 + C.k.a_w - k.a_w}{1 - k.a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (9)$$

196

197

198 **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

199

200 **3.1 Isotermas de Sorção de Água**

201 Na Tabela 2, são apresentados os valores dos parâmetros estimados, obtidos por
202 regressão não-linear, da equação de GAB, para o ajuste das isotermas de farelo de soja, para
203 cada temperatura estudada, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e
204 desvio médio relativo (P).

205

206 Tabela 2 – Parâmetros da equação de GAB aplicada às isotermas de dessecção do farelo de
 207 soja e os coeficientes de determinação (R^2) e desvio percentual médio (P - %) nas
 208 temperaturas de 50, 60 e 70 °C. X_m (Kg água/Kg sólido seco); C e k são constantes.

50°C					60°C					70°C				
X_m	C	k	R^2	P	X_m	C	K	R^2	P	X_m	C	k	R^2	P
0,040	26,719	1,049	0,983	2,040	0,041	11,081	1,048	0,952	4,120	0,043	7,498	1,057	0,979	2,40

209

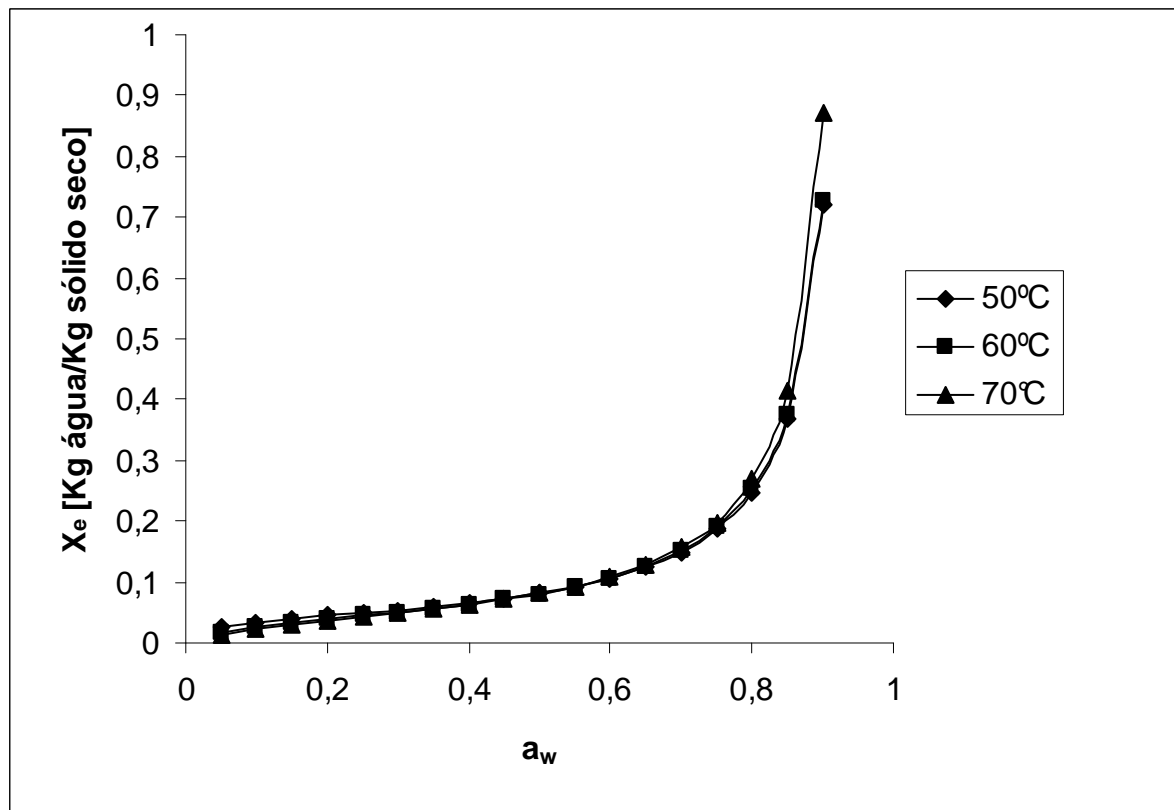
210

211 Os coeficientes de determinação apresentaram valores superiores a 0,95. Isso revela
 212 que os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo de GAB. Além disso, os valores
 213 do desvio médio relativo (P), sempre inferiores a 5%, também mostram que o ajuste está
 214 adequado. Segundo Wang & Brennan (1991), geralmente é considerado que valores de P
 215 abaixo de 10% indicam um ajuste razoável para as isotermas de sorção.

216 A escolha deste modelo encontra respaldo em diversos pesquisadores. Silva et al.
 217 (2002) verificou que o modelo de GAB foi o que melhor ajustou-se às isotermas de dessecção
 218 de polpa de manga em temperaturas de 20, 40 e 60 °C. Mcminn et al. (2003) concluíram que
 219 o modelo de GAB é satisfatório para o ajuste das isotermas de batatas em temperaturas de 30,
 220 45 e 60 °C. Gomes et al. também chegaram à conclusão de que o modelo de GAB é o mais
 221 adequado para representar as isotermas de polpa de acerola em pó nas temperaturas de 20, 25
 222 e 30 °C. Simal et al. (2007) mostraram que o modelo de GAB representa adequadamente os
 223 dados de dessecção de abacaxis em temperaturas variando de 5 a 45 °C.

224 Para Rao & Rizvi (1986), a equação de GAB descreve a sorção de água de quase todos
 225 os alimentos com atividades de água variando de 0 a 0,9 por ter uma base teórica
 226 fundamentada e apresentar três parâmetros, relativamente simples, que têm significado físico,
 227 e por ser capaz de descrever algum efeito da temperatura no processo de sorção.

228 A Figura 1 mostra o valor de X_e em relação à atividade de água (a_w). Observa-se que
229 os valores de umidade de equilíbrio aumentaram com o aumento da atividade de água. Esse
230 efeito da umidade de equilíbrio sobre a atividade de água foi também observado por Kaya et
231 al. (2007), Cladera-Olivera et al. (2008), entre outros pesquisadores.
232



233

234 Figura 1: Isotermas de Dessorção de Farelo de Soja a 50, 60 e 70 °C

235

236 O efeito da temperatura na isoterma de sorção é de grande importância dado que os
237 alimentos são expostos a uma gama de temperaturas durante as mudanças de armazenamento
238 e processamento e da atividade de água com a temperatura.

239 É amplamente aceito que um aumento na temperatura resulta na diminuição da
240 umidade de equilíbrio (HILL et al., 1982). Isso foi verificado para o farelo de soja até uma
241 atividade de água de cerca de 0,4. Para a_w entre 0,4 e 0,7, as isotermas a diferentes
242 temperaturas se interceptam. Para atividade de água de valores superiores a 0,7, houve

243 inversão do efeito da temperatura (isto é, o teor de umidade de equilíbrio aumentou com a
244 temperatura). Isso provavelmente ocorre devido a um aumento da solubilidade dos açúcares
245 em água. O ponto de interseção, segundo Weisser et al. (1982), depende da composição dos
246 alimentos e da solubilidade de açúcares.

247

248 **3.1 Entalpia (Δh_d) e entropia diferenciais (ΔS_d)**

249 A Figura 2 mostra a relação da entalpia diferencial (ΔH_d) com a umidade de equilíbrio
250 (X_e) de farelo de soja. Nela, é possível verificar um aumento de ΔH_d com a diminuição de X_e ,
251 o que indica que, quanto menor é a umidade de equilíbrio, maior é a quantidade de energia
252 requerida para remover moléculas de água ligadas à estrutura do farelo de soja.

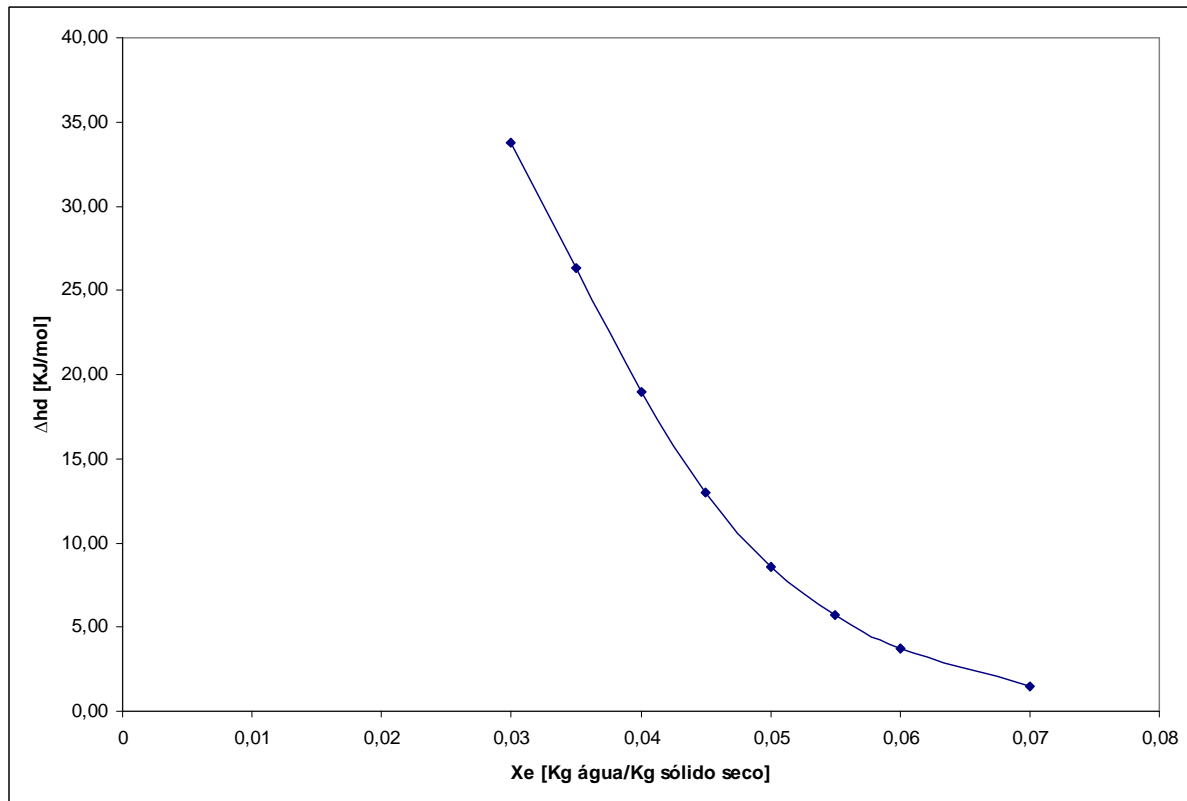
253 De acordo com Polatoglu et al. (2011), o calor de dessorção é a energia necessária
254 para quebrar as forças intermoleculares entre as moléculas de vapor de água e a superfície do
255 adsorvente.

256 A redução da entalpia diferencial com o aumento da umidade de equilíbrio é uma
257 constatação observada para os alimentos na literatura (ARSLAN & TODRUL, 2005; KAYA
258 & KAHYAOGU, 2005; PALOU et al., 1997).

259 Em termos físicos, isso ocorre porque há sítios ativos altamente polares na superfície
260 do produto durante os estágios iniciais de sorção (em baixos valores de umidade). Estes sítios
261 são cobertos com moléculas de água, criando uma camada monomolecular (AL-MUHTASEB
262 et al., 2004). No caso do farelo de soja, os valores de monocamada estiveram na faixa de
263 0,040 a 0,043 Kg água/Kg sólido seco.

264 Resultado semelhante foi encontrado por Wang & Brennan (1991) ao secarem batatas
265 em quatro níveis de temperatura. Kaya et al. (2007) ao estudarem isotermas de sorção e as
266 propriedades termodinâmicas em pétalas de açafreão e estragão também observaram o mesmo

267 comportamento da entalpia diferencial. Comportamento idêntico também foi observado por
268 Yoshida (1997) ao estudar a cinética de secagem do milho superdoce.
269



270
271 Figura 2: Efeitos da Umidade de equilíbrio na entalpia diferencial (ΔH_d) de farelo de soja

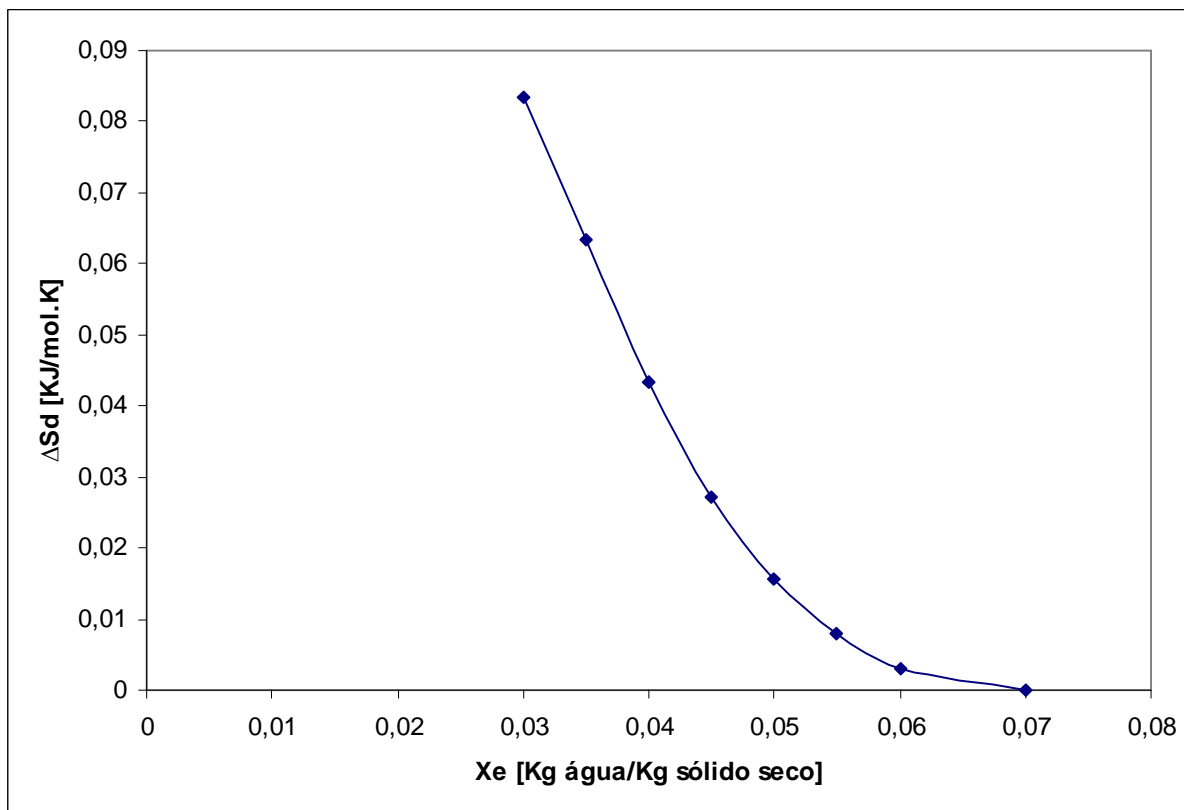
272
273 A Figura 3 mostra a variação de ΔS_d com a umidade de equilíbrio (X_e), revelando que,
274 assim como a entalpia, ΔS_d possui uma forte dependência de X_e , aumentando com a
275 diminuição da umidade de equilíbrio.

276 A mudança no valor de ΔS_d se dá de acordo com a quantidade de água que é absorvida
277 pelo farelo de soja. A grandeza dessa mudança varia com a pressão de vapor de água em que a
278 água é absorvida.

279 Esse decréscimo da entropia diferencial com o aumento da umidade de equilíbrio
280 também foi relatado por diversos pesquisadores, dentre eles, Simal (2007), ao verificar a

281 entropia diferencial de dessorção de abacaxis, e Goneli, et al. (2010), ao estudar as
282 propriedades termodinâmicas de grãos de painço.

283



284
285 Figura 3: Efeitos da umidade de equilíbrio na entropia diferencial (ΔS_d) de farelo de soja

286

287 3.2 Teoria Compensatória

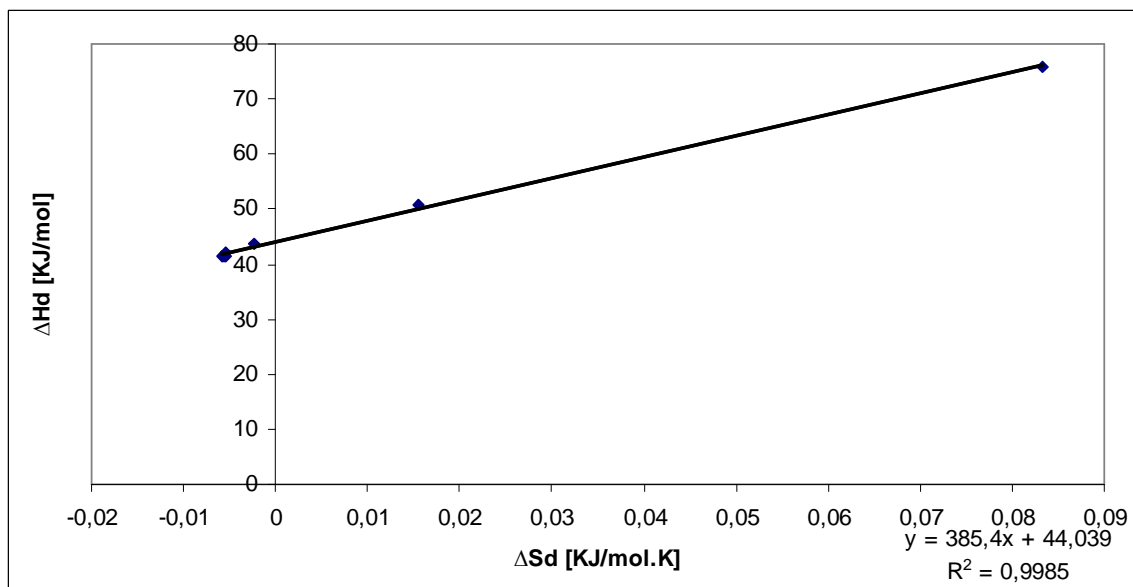
288 Na Figura 4 é mostrada a correlação linear entre a Δh_d e ΔS_d , cujo R^2 foi próximo a um
289 ($R^2=0,998$), indicando que a compensação química entre estes parâmetros termodinâmicos
290 existe.

291 A Equação 12 fornece a regressão correspondente ao farelo de soja:

$$292 \Delta Hd = 385,4 \cdot \Delta Sd + 44,039 \quad R^2 = 0,9985 \quad (12)$$

293 Nesta Equação, o coeficiente angular corresponde à temperatura isocinética do farelo
294 de soja, que foi de 385,4 K. Esta temperatura foi maior do que a média harmônica das
295 temperatura, que, calculada pela Equação 6, resultou em um valor de 332,8 K. O $T_\beta \neq T_{hm}$

296 confirma a compensação química linear (KRUG et al., 1976) entre a entalpia e a entropia
297 diferenciais do farelo de soja.
298



299
300 Figura 4: Correlação entre entalpia diferencial (ΔH_d) e entropia diferencial (ΔS_d) de dessorção
301 de água de farelo de soja

302
303 Além disso, o fato de T_β ser maior que T_{hm} também mostra que a dessorção do farelo
304 de soja é um processo entalpicamente controlado (LEFFER, 1955).

305 A aplicação com sucesso da teoria compensatória indica que um único
306 mecanismo de reação é seguido por todos os membros da série de reações, o que sugere que a
307 microestrutura do alimentos é estável e não sofre alterações significativas durante a sorção de
308 umidade (MCMINN et al., 2005).

309 Outra conclusão a que se pode chegar através da equação 12 é com relação à energia
310 livre de Gibbs (ΔG). Dado pela intersecção da reta com o eixo das coordenadas, o valor
311 obtido para essa propriedade foi de 44,039 KJ/mol. Valores positivos para ΔG , de acordo com
312 Apostolopoulos & Gilbert (1990), indicam um processo não espontâneo. Cladera-Olivera et

313 al. (2011) também encontraram um processo não espontâneo no estudo das isotermas de
314 adsorção de farinha de pinhão, porém com valores de ΔG iguais a 0,339 KJ/mol.

315

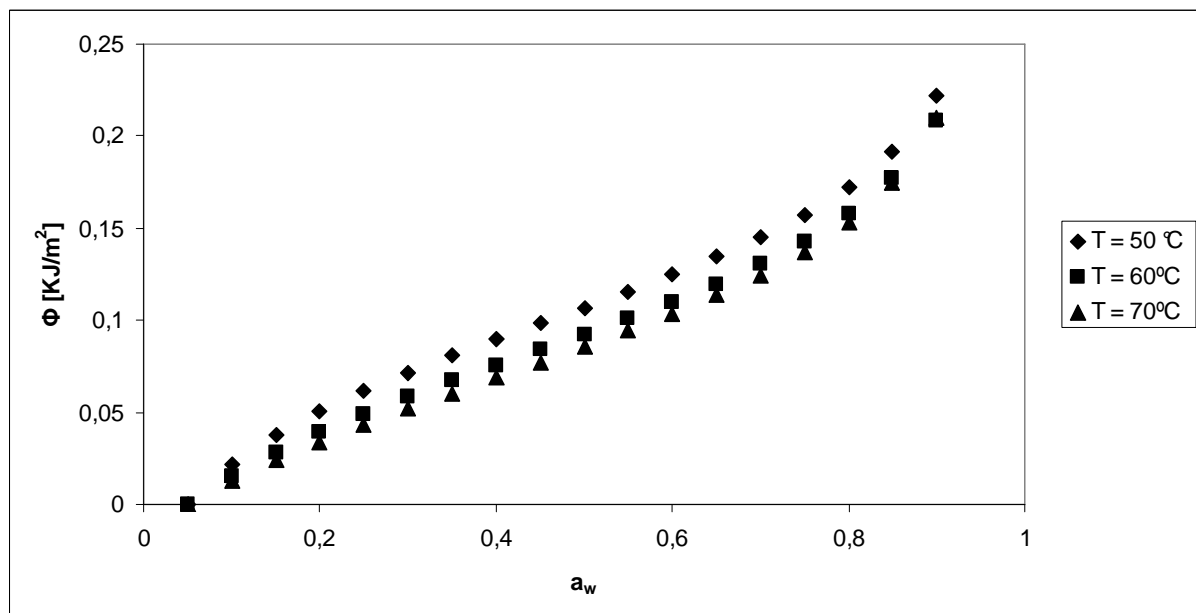
316 **3.3 Spreading Pressure (Φ)**

317 A variação de Φ em função da a_w para temperaturas de 50, 60 e 70 °C de farelo de soja
318 é mostrada na Figura 5. Verifica-se que o Φ aumenta com o aumento de a_w e , para atividades
319 de água fixadas, diminui com o aumento da temperatura, embora em atividades de água
320 maiores que 0,9 ocorra uma pequena elevação dessa propriedade a 70°C.

321 O *spreading pressure* fornece uma indicação do aumento da tensão superficial dos
322 sítios de sorção devido às moléculas de água sorvidas (MCMINN et al., 2003).

323 O comportamento desta propriedade foi semelhante ao reportado por Tolaba et al.
324 (1997) para grãos de cereais, Fasina et al. (1997) para alfafa granulada, Fasina et al. (1999)
325 para feijão, e Aviara and Ajibola (2002) para semente de melão e mandioca.

326



327

328 Figura 5: Variação do *spreading pressure* (Φ) em função da atividade de água (a_w) de farelo
329 de soja

330

331

3.4 Entalpia e entropia integrais

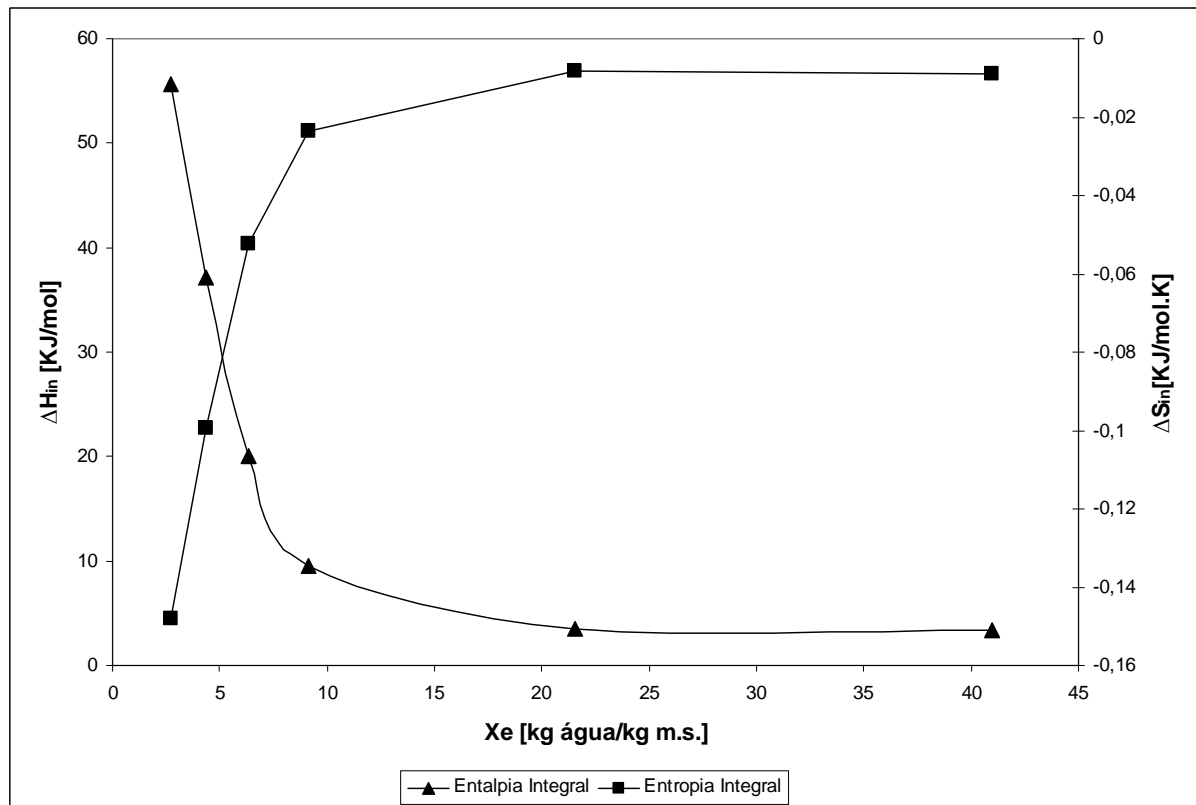
332

Os valores de ΔH_{in} e ΔS_{in} foram obtidos para cada valor de ϕ . A figura 6 mostra

333

a dependência dessas propriedades aos valores de X_e .

334



335

336 Figura 6: Variação da entalpia integral (ΔH_{in}) e da entropia integral (ΔS_{in}) em função de X_e de

337 farelo de soja.

338

339 A entalpia integral é um tipo de energia atribuído aos sítios primários de sorção de

340 água altamente polares presentes na superfície do material (FASINA et al., 1999). A Figura 6

341 mostra que houve um decréscimo dessa propriedade com o aumento da umidade de equilíbrio,

342 indicando a variação das interações água-sólido durante a dessorção. Tendências semelhantes

343 foram relatadas para a entalpia integral de semente de melão (AVIARA et al., 2002), raiz de

344 beterraba (IGLESIAS et al., 1976) e sorgo (RIZVI & BENADO, 1983).

345 Ao contrário de ΔH_{in} , ΔS_{in} experimenta um aumento em função de Xe, isto é, esta
346 propriedade termodinâmica aumenta por acréscimo do teor de Xe. O mesmo é relatado por
347 Aviara et al. (2002) no estudo de entropia diferencial para sementes de melão.

348 Iglesias et al. (1976) explicaram que este comportamento pode ser atribuído à
349 existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente, enquanto Rizvi
350 (1986) atribuiu o fenômeno a produtos que contêm mais grupos polares, que se ligam mais
351 fortemente à água.

352 O aumento de ΔS_{in} em magnitude reflete que as moléculas de água no produto estão
353 tornando-se mais livres e revela a formação de multi-camadas. Em teores de umidade alta, a
354 entropia vai aproximar-se da água em estado líquido livre (Benado & Rizvi, 1985).

355

356 **4. CONCLUSÕES**

357 O modelo matemático de GAB ajustou adequadamente os dados de sorção de farelo de
358 soja.

359 Tanto a entalpia quanto a entropia diferencial diminuíram com o aumento da umidade
360 de equilíbrio.

361 A temperatura isocinética confirmou a compensação química linear entre a entalpia e
362 entropia diferenciais do farelo de soja, mostrando que o processo é entalpicamente controlado
363 ($T_{\beta} > T_{hm}$). O valor encontrado para ΔG mostrou que a absorção de água em farelo de soja é
364 um processo não espontâneo ($\Delta G > 0$).

365 A entalpia integral diminuiu e a entropia integral aumentou com o teor de umidade de
366 equilíbrio, porém com valores negativos para a entropia integral.

367

368

369

370 **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

371 AGUERRE, R.J., SUAREZ, C., VIOLLAZ, P.Z. Enthalpy–entropy compensation in
372 sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food
373 isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1547-1549, 1986.

374 AGUERRE, R.J., SUAREZ, C., VIOLLAZ, P.Z. New BET type multi-layer sorption
375 isotherms. - Part II: Modelling water sorption in foods. **Lebensmittel - Wissenschaft &**
376 **Technologie**, v. 22, p.192-195, 1989.

377

378 AL-MUHTASEB, A.H., MCMINN, W.A.M. & MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of
379 starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, 62,
380 135–142, 2004.

381

382 APOSTOLOPOULOS, D., & GILBERT, S. Water sorption of coffee solubles by frontal
383 inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, 55,
384 p. 475–477, 1990.

385

386 ARSLAN, N., & TODRUL, H.. Moisture sorption isotherms for crushed chillies. **Biosystems**
387 **Engineering**, v. 90, p. 47–61, 2005.

388

389 AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and
390 cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 2, p. 107–113, 2002.

391

392 BERRES, J. **Relações crescentes entre treonina e lisina digestível a partir de L-treonina e**
393 **farelo de soja para frangos de corte**. 2006. 146 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) -
394 Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

395

396 BRASIL. **PORTARIA 795**: Norma de Identidade, Qualidade, Embalagem, Marcação e
397 Apresentação do Farelo de Soja. 15/12/1993.

398 CLADERA-OLIVERA, F., MARCZAK, L.D.F., NOREÑA, C.P.Z., PETTERMANN, A.C.
399 Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and
400 thermodynamic analysis of the adsorption process. **Journal of Food Process Engineering**,
401 v.34, p.826-843, 2011.

402

403 CLADERA-OLIVERA, F., PETTERMANN, A.C., NOREÑA, C.P.Z., WADA, K.,
404 MARCZAK, L.D.F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão
405 (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology** , 43,
406 900–907, 2008.

407

408 FASINA, O.O., AJIBOLA, O.O. and TYLER, R.T. Thermodynamics of moisture sorption in
409 winged bean seed and gari. **Journal of Food Process Engineering**. 22, p. 405–418, 1999.

410

411 FASINA, O.O., SOKHANSANJ, S. and TYLER, R.T. Thermodynamics of moisture sorption
412 in alfalfa pellets. **Drying Technology**. 15, 1553–1570, 1997.

413

414 GOMES, P. M. A., FIGUEIRÊDO, R. M. F., QUEIROZ, A. J. M. Caracterização e isoterma
415 de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó. **Revista Brasileira de Produtos**
416 **Agroindustriais**, Campina Grande, v.4, n.2, p.157-165, 2002.

417

418 GONELI, A. L. D., CORRÊA, P. C., OLIVEIRA, G. H. H., GOMES, C. F. G., BOTELHO,
419 F. M., Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain.
420 International Journal of Food Science and Technology, v. 45, p. 828–838, 2010.
421

422 HILL, P. E., RIZVI, S. S. H. Thermodynamics parameters and storage stability of drum dried
423 peanut flakes. **Lebensmittel - Wissenschaft & Technologie**. v. 15, p. 185-193, 1982.
424

425 HOSSAIN, M. D. et al. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. **Journal of**
426 **Food Engineering**, v. 48, n. 2, p. 103-107, 2001.
427

428 IGLESIAS, H. A., & CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption
429 isotherms of food materials. Journal of Food Technology, v. 11, p. 910–917, 1976.
430

431 KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the
432 thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**,
433 Amsterdam, v. 76, n. 2, p. 139–147, 2006.
434

435 KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower
436 petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 78, p. 413-421, 2007.
437

438 KAYA, S., & KAHYAOGU, T., Thermodynamic properties and sorption equilibrium of
439 Pestil (grape leather). **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 71, p. 200–207, 2005.
440

441 KRUG, R. R., HUNTER, W. G., & GREIGER, R. A. Enthalpy–entropy compensation. 2.
442 Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**,
443 Chicago, v. 80, p. 2341–2352, 1976.

444

445 LEFFLER, J. E. The enthalpy–entropy relationship and its implications for organic chemistry.
446 **The Journal of Organic Chemistry**, 20, p. 1202–1231, 1955.

447

448 LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption
449 isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft**
450 **and Technologies**, v.18, p.112-22, 1985.

451

452 LUZ, G.R., SOUZA, L.H.C.D., JORGE, L.M.M., PARAÍSO, P.R. Estudo das isotermas de
453 equilíbrio do farelo de soja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 26(2), p. 408-413, 2006.

454

455 MADAMBA, P.S., DRISCOLL, R.H. and BUCKLE, K.A., Enthalpy–entropy compensation
456 models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, p. 109–119,
457 1996.

458

459 MCMINN, W.A.M., AL-MUHTASEB, A.H., MAGEE, T.R.A., 2005. Enthalpy–entropy
460 compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v.
461 38, p. 505–510, 2005.

462

463 MCMINN, W.A.M., MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of
464 potato. **Journal of Food Engineering**, 60, p. 157–165, 2003.

465

466 MISHIRA, V. K.; ORAIKUL, B.; TEMELLI, F. Physical characterization and water sorption
467 of freeze dried dulse *Palmaria palmate* powder. **Journal of Food Processing and**
468 **Preservation**, Westport, v. 20, n. 1, p. 25-39, 1996.

469

470 PALOU, E., LOPEZ, M. A., & ARGAIZ, A. (1997). Effect of temperature on the moisture
471 sorption isotherms of some cookies and corn snacks. **Journal of Food Engineering**, v. 31, p.
472 85–93, 1997.

473

474 PARAÍSO, P.R. **Modelagem e análise do processo de obtenção do óleo de soja**. Campinas,
475 2001, 200 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade de
476 Campinas (Unicamp), Campinas.

477

478 POLATOGLU, B., VILDAN BES, A., KAYA M., AKTAS, N., Moisture adsorption
479 isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). **Food**
480 **and bioproducts processing**, v. 89, p. 449–456, 2011.

481

482 RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of food in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI,
483 S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker Inc, 1986. p. 223-309.

484

485 SARTORI, A.E.R. **Modelagem, simulação e controle de um secador rotativo industrial**.
486 2001, 92 p. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Faculdade de
487 Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá.

488

489 SILVA, M. M., GOUVEIA, J. P. G., Almeida, F. A. C. Dessorção e calor isostérico em polpa
490 de manga. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande. v.6,
491 n.1, p.123-127, 2002.

492

493 SIMAL, S., FEMENIA, A., CASTELL-PALOU, A. Water desorption thermodynamic
494 properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, 80, p. 1293–1301, 2007.

495 TOLABA, M. P., SUAREZ, C., & VIOLLAZ, P. Spreading pressure — water activity and
496 moisture relationships in starchy materials. *Drying Technology*, 13, 2097–2111, 1995.

497

498 TSAMI, E., MARINOS-KOURIS, D. and MAROULIS, Z., Water Sorption Isotherms of
499 Raisins, Currants, Figs, Prunes and Apricots. **Journal of Food Science**, 55, p. 1594–1597,
500 1990.

501

502 VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T like models for sorption of water of foods; teory
503 and relevance. In D. Simatos & J. L. Multon (Eds), **Properties of water in foods**. p. 119-135,
504 1985.

505

506 WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four
507 temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, n.1, 1991.

508

509 WEISSER, H., WEBER, J., LONCIN, M. Water vapor sorption isotherms of sugar substitutes
510 in the temperature range 25” to 80°C. **Inter. Zeits. Lebens. Technol.** Verfahrenstechnik v. 33
511 (2), p. 89 – 95, 1982.

512

513 YOSHIDA, C.M.P. **Cinética de secagem do milho doce.** 1997. 149p. Dissertação (Mestrado
514 em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade de Campinas
515 (UNICAMP), Campinas.

REFERÊNCIAS

AGUERRE, R.J., SUAREZ, C., VIOLLAZ, P.Z. New BET type multi-layer sorption isotherms. - Part II: Modelling water sorption in foods. In: **Lebensm - Wiss u. Tech.** [s.n.], v. 22, p.192-195, 1989,.

ALMEIDA, F. A. C.; Fonseca, K. S.; Gouveia, J. P. G. Secagem natural de gergelim e determinação da umidade de equilíbrio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 3, p. 343-348, 1999.

ALONSO, L.F.T. **Desenvolvimento de um aplicativo para o projeto de secadores industriais**. Exame de qualificação para doutorado em Engenharia Agrícola - FEAGRI - UNICAMP. Campinas, 1998, 49 p.

AVIARA, N. A.; Ajibola, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 2, p. 107–113, 2002.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. & VEGA-MERCADO, H., **Dehydration of Foods**. Chapman & Hall, 330p., 1996.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. **Fundamentos de Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Atheneu, 317 p., 1998.

BERG, V. C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: **Engineering and Food**. London: B. M. Mckenna Elsevier Applied Science, v. 1, p.311-321, 1984..

BRUNAUER, S., EMMET, T.H., TELLER, F. Adsorption of gases in multimolecular layers. In: **G. Am. Chem. Soc.**, [s.n.], v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CASSINI, A. S. **Análise das Características de Secagem da Proteína Texturizada de Soja**. 2004. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre.

CHEN, C.S. In: **Transactions of the ASAE**, v. 14, p. 924, 1971.

CHINNAN, M.S., BEAUCHAT, L.R. Sorption isotherms of whole cowpeas and flours. In: **Lebensm - Wiss u. Tech.**, [s.n.], v. 18, p. 83-88, 1985..

CHUNG, D.S., PFOST, H.B. In: **Transactions of the ASAE**, 1967. v. 10, p. 594.

FENNEMA, O.R., **Química de los Alimentos**, Ed., Acribia, 1258 p., 2000.

GOUVEIA, J.P.G. De; Almeida, F. De A.C.; Fernandez, F.R.; Murr, F.E.X.M. Estudo das isotermas de sorção e calor isostérico do gengibre sem casca. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 28, Pelotas, RS. **Anais...** 1999. CD ROM

HALSEY, G. Physical adsorption on uniform surfaces. In: **The Journal of Chemical Physics**. [s.n.], 1948. v. 16, n. 10, p. 931-937.

HELDMAN, D. R. **Food Process Engineering**. The AVI Publishing Co. Inc. Westport. 1975, 401p.

HELDMAN, D. R. e HARTEL, R.W. **Principles of Food Processing**. Chapman & Hall, p. 1-218, 2000.

IGLESIAS, H.; Chirife, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, Oxford, v.11,p.109-116, 1976.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases in a plane surfaces of glass, mica and platinum. In: **J. Am. Chem. Soc.**, [s.n.], 1918. v. 46, p. 1361-1403.

LIMA, E. E. et al. **ESTUDO DAS ISOTERMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA COROA DE FRADE**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.10, n.2, p.163-170, 2008.

LOMAURO, C.J., BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. In: **Lebensm. - Wiss. u.- Technol.** [s.n.], 1985 - a. v. 18, n. 2, p. 111-117.

MAROULIS, Z.B., TSAMI, E., MARINOS-KOURIS, D., SARAVACOS, G.D. Application of the GAB model of the moisture sorption isotherms for dried fruits. In: **Journal of Food Science.** [s.n.], 1988. v. 7, n. 1, p. 63-78.

MUJUNDAR, A.S., **Handbook of Industrial Drying** – 2^a Ed., V. 1. Marcel Dekker, Inc. 742 p., 1995.

ORDOÑEZ, J.A. et al. **Tecnologia de Alimentos. Volume 1: Componentes dos Alimentos e Processos.** Porto Alegre: Artmed. 294 p., 2005.

PARK, K.J., NOGUEIRA, R.I. Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos. In: **Engenharia Rural**, Piracicaba: ESALQ/USP, 1992. v. 3, n. 1, p.81-86.

PARK, K. J. et al. 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, 21, p. 73-77, 2001.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. In: **J. Food Proc. Eng.**, Connecticut-USA: Food & Nutrition Press, Inc., 1993. v. 16, n. 1, p. 21-37.

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

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of food in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods.** New York: Marcel Dekker Inc, 1986. p. 223-309.

TOUPIN, C.J., Le MAUGER, M., McGREGOR, J.R. The evaluation of BET constants from sorption isotherms data. In: **Lebensm.-Wiss. u.- Technol.** [s.n.], 1983. v. 16, n. 3, p. 153-156.

WANG, N., BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. In: **Journal of Food Engineering**, [s.n.], 1991. v. 14, p. 269-287.

WELTI-CHANES, J.; VERGARA, B.F. (1997). **Actividad de água. Concepto y aplicación en alimentos con alto contenido de humedad.** In J.M. Aguilera (Ed.) *Temas en Tecnología de Alimentos*. México.

YOSHIDA, C.M.P. **Cinética de secagem do milho doce.** 1997. 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas.