



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Isotermas de sorção de farinha de jabuticaba: determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos**

*Autora: Larissa Ambros*

*Orientadoras: Ligia Damasceno Ferreira Marczak e*

*Poliana Deyse Gurak*

*Co-orientadora: Cláudia Leites Luchese*

Porto Alegre, Julho de 2013

## Sumário

|  |      |
|--|------|
| Sumário  | ii   |
| Agradecimentos   | iv   |
| Resumo   | v    |
| Lista de Figuras   | vi   |
| Lista de Tabelas   | viii |
| Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas                               | ix   |
| 1 Introdução   | 1    |
| 2 Revisão Bibliográfica  | 3    |
| 2.1 Jabuticaba   | 3    |
| 2.2 Farinha  | 5    |
| 2.3 Umidade e atividade de água  | 6    |
| 2.4 Isotermas de sorção  | 7    |
| 2.5 Modelagem Matemática de Isotermas de Sorção                        | 12   |
| 3 Materiais e Métodos  | 14   |
| 3.1 Matéria-prima  | 14   |
| 3.2 Determinação de umidade  | 15   |
| 3.3 Determinação de atividade de água                                  | 15   |
| 3.4 Construção das isotermas de sorção                                 | 16   |
| 3.5 Determinação experimental do calor de sorção isostérico            | 16   |
| 4 Resultados e Discussão   | 17   |
| 4.1 Determinação experimental de isotermas de sorção                   | 17   |
| 4.2 Avaliação de modelos matemáticos                                   | 19   |
| 4.3 Determinação teórica do calor isostérico de sorção                 | 23   |
| 4.4 Predição teórica de isotermas de sorção em diferentes temperaturas | 25   |
| 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros                        | 28   |
| 6 Referências  | 29   |



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todos que de alguma maneira contribuíram para o andamento deste trabalho e que estiveram presentes durante esses anos de faculdade.

Primeiramente a toda a minha família, especialmente aos meus pais, responsáveis por toda a minha base pessoal e educacional, que me proporcionaram as melhores oportunidades e estiverem sempre ao meu lado.

Aos amigos que fiz ao longo da faculdade, obrigada por terem feito destes últimos anos uma época inesquecível.

Às minhas amigas, que mesmo sem o convívio diário, sempre estiveram ao meu lado.

Ao meu namorado, por todo o apoio no período de dedicação a este trabalho.

À Poliana e à Cláudia, que inúmeras vezes me encontraram esperando na porta de suas salas, e sempre se mostraram dispostas a me atender, a me ensinar (e a me tranquilizar).

À professora Lígia, pela orientação neste trabalho.

À professora Paula pela atenção e tempo dedicado a este trabalho.

Vale lembrar também de todos aqueles que escutaram as minhas lamentações ao longo desse semestre.

Finalmente o meu TCC ficou pronto!

## Resumo

Os subprodutos da indústria de processamento de alimentos destacam-se por seu reconhecido valor nutricional, principalmente como fonte de compostos bioativos e, desta forma, o seu reaproveitamento é um tema que tem despertado maior interesse nos últimos anos. Entre as frutas processadas industrialmente, a jabuticaba é uma fruta nativa do Brasil, encontrada do norte ao sul do país e, normalmente, sua industrialização é sob a forma de sucos. Caracteriza-se como uma fruta muito perecível, o que torna necessário o desenvolvimento de alternativas para seu processamento, e também a reutilização dos resíduos gerados durante o processo. Durante a produção de suco de jabuticaba, cerca de 40 % do peso total da fruta é desperdiçado. Como este resíduo é composto de cascas e sementes, uma alternativa para agregar valor a ele é a produção de farinha de jabuticaba. Assim, o objetivo deste trabalho foi determinar as isotermas de sorção de farinha de jabuticaba nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C. A metodologia proposta para a obtenção das isotermas neste estudo foi a do método direto higroscópico, distinto do método padrão conhecido na literatura. A partir dos resultados experimentais foi possível observar que as curvas apresentaram comportamento predominantemente do tipo sigmoideal, característico de isotermas do Tipo II. Verificou-se que as isotermas nas diferentes temperaturas estudadas nem sempre apresentaram separação consistente ao longo de toda a curva, indicando fraca influência da temperatura nesta propriedade. Os dados experimentais foram ajustados usando os modelos matemáticos de BET, GAB, Chirife, Chung-Pfost, D'arcy Watt, Halsey, Henderson, Oswin, Peleg e Smith. Os modelos de BET, GAB, Chirife, D'arcy Watt, Halsey, Oswin e Peleg foram considerados satisfatórios. O modelo de Chirife apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais nas três temperaturas ( $R^2$  superior a 0,983). Os valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ) obtidos a 25 °C foram 0,071 (g água . g sólidos<sup>-1</sup>) pelo modelo de BET e 0,079 (g água . g sólidos<sup>-1</sup>) pelo modelo de GAB. Realizou-se também a análise preditiva para determinação de isotermas de sorção em diferentes temperaturas por meio de um método recentemente disponibilizado na literatura. Esta predição foi aplicada para as temperaturas de 10 °C e 40 °C, sendo observada uma boa correlação das curvas preditas com os dados experimentais, com erro relativo médio entre as duas de 11,42 % e 15,03 %, respectivamente.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Frutos de jabuticaba ( <i>Myrciaria cauliflora</i> ). .....   | 3  |
| <b>Figura 2:</b> Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos (Baker, 1997). ....   | 7  |
| <b>Figura 3:</b> Representação dos cinco tipos de isotermas de sorção descritos por BET (Mathlouthi e Rogé, 2003), segundo trabalho de Spada (2011). ..... | 7  |
| <b>Figura 4:</b> Isoterma de sorção característica de produtos alimentícios (Mujumdar, 1995) segundo trabalho de Cassini, 2004. ....                       | 8  |
| <b>Figura 5:</b> Isotermas de sorção de batatas em diversas temperaturas (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). .....  | 11 |
| <b>Figura 6:</b> Fenômeno de histerese em uma isoterma de sorção (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). .....  | 11 |
| <b>Figura 7:</b> Fluxograma simplificado da produção de farinha de jabuticaba. ....  | 14 |
| <b>Figura 8:</b> Farinha de jabuticaba produzida com subprodutos da produção de suco integral de fruta. ....   | 15 |
| <b>Figura 9:</b> Isotermas de sorção de farinha de jabuticaba determinadas experimentalmente nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C. ....                | 18 |
| <b>Figura 10:</b> Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 10 °C. ....  | 22 |
| <b>Figura 11:</b> Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 25 °C. ....  | 22 |
| <b>Figura 12:</b> Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 40° C. ....  | 23 |
| <b>Figura 13:</b> Calor isostérico de sorção de farinha de jabuticaba. ....  | 24 |
| <b>Figura 14:</b> Termograma obtido a partir de calorimetria diferencial de varredura para farinha de jabuticaba. ....                                     | 26 |

---

**Figura 15:** Ajuste dos dados experimentais para a temperatura de 10 °C.....27

**Figura 16:** Ajuste dos dados experimentais para a temperatura de 40 °C.....27

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1:</b> Composição da jabuticaba (Oliveira <i>et al.</i> , 2003; Da Silva <i>et al.</i> , 2008; Dessimoni-Pinto <i>et al.</i> , 2011)..... | 4  |
| <b>Tabela 2:</b> Modelos matemáticos utilizados para ajuste de isotermas de sorção.....   | 12 |
| <b>Tabela 3:</b> Dados de atividade de água ( $a_w$ ) e umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) em base seca obtidos experimentalmente.....              | 17 |
| <b>Tabela 4:</b> Valores dos parâmetros de ajuste calculados para as isotermas determinados experimentalmente. ....                                 | 19 |



## Lista de Símbolos, Abreviaturas e Siglas

$a_e$ : valor de umidade de equilíbrio determinado experimentalmente (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>).

$a_p$ : valor de umidade de equilíbrio predito por modelo matemático (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>).

$a_w$ : atividade de água (adimensional).

$X_{eq}$ : teor de umidade de equilíbrio (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>).

$X_m$ : teor de umidade da monocamada (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>).

A: parâmetro de ajuste das equações de Chirife, Chung-Pfost, Halsey, Henderson, Oswin e Smith.

B: parâmetro de ajuste das equações de Chirife, Chung-Pfost, Halsey, Henderson, Oswin e Smith.

C: parâmetro de ajuste das equações de GAB e Chirife.

$C_{BET}$ : parâmetro de ajuste da equação de BET.

CEASA: Centrais de Abastecimento do Rio Grande do Sul.

ERM: erro relativo médio (%).

EMSO: *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*

$\Delta h$ : calor isostérico de sorção (J . mol<sup>-1</sup>).

K: parâmetro de ajuste das equação de GAB.

$k_1$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg.

$k_2$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg.

$K_1$ : parâmetro de ajuste da equação de D'arcy Watt.

$K_2$ : parâmetro de ajuste da equação de D'arcy Watt.

$K_3$ : parâmetro de ajuste da equação de D'arcy Watt.

$K_4$ : parâmetro de ajuste da equação de D'arcy Watt.

$K_5$ : parâmetro de ajuste da equação de D'arcy Watt.

$m_u$ : massa da amostra úmida (g).

$m_s$ : massa da amostra seca (g).

N: número de pontos experimentais.

$n_1$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg.

$n_2$ : parâmetro de ajuste da equação de Peleg.

$P_w$ : pressão de vapor da água na amostra.

$P_w^0$ : pressão de vapor saturada da água pura.

R: Constante universal dos gases ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

$R^2$ : coeficiente de determinação.

UR: umidade relativa (%).

T: temperatura absoluta (K).

## 1 Introdução

O consumo de frutas tropicais tem aumentado significativamente tanto no mercado interno quanto no mercado internacional devido ao crescente reconhecimento de seus valores nutricionais e medicinais. O consumo de frutas, atualmente, já não está somente atrelado a características sensoriais e preferências pessoais, mas tornou-se um quesito de saúde devido aos nutrientes vitais encontrados nestas. O Brasil possui um grande número de espécies frutíferas nativas de potencial interesse para a agroindústria. A jabuticaba ocupa lugar de destaque entre essas, devido a sua ocorrência espontânea ao longo de todo o território do país e da crescente comercialização de seus frutos.

O processamento da jabuticaba para a produção de suco gera uma grande quantidade de resíduo, composto principalmente por sementes e cascas, representando aproximadamente 40 % do peso total da fruta. Assim, grande parte dos nutrientes não é agregada ao produto, uma vez que eles estão presentes em elevada quantidade no bagaço. O aproveitamento desse subproduto, além de propiciar um melhor aproveitamento das frações usualmente desperdiçadas, ainda agregaria maior valor à matéria-prima. Como o resíduo apresenta pH baixo e elevados teores de compostos fenólicos, sua composição química o torna um problema ambiental devido a elevada quantidade gerada. A destinação deste tipo de resíduo para ração animal ou adubo é limitada devido à sua composição rica em fibras e compostos fenólicos e ao seu baixo valor calórico. No entanto, são exatamente estas características que o tornam uma matéria-prima de grande interesse para a produção de diversos produtos para consumo humano, entre eles a farinha de jabuticaba.

Desta forma, agregar valor a este subproduto é de interesse econômico e ambiental, necessitando de investigação científica e tecnológica para que sua utilização possa ser realizada de forma eficiente, econômica e segura. Além disto, considerando a produção da farinha de jabuticaba, é de extrema importância a avaliação das propriedades deste novo produto, que será utilizado como matéria-prima para produção de outros alimentos e cuja presença poderá promover mudanças em sua composição nutricional, sabor e aspecto visual.

A determinação de isotermas de sorção, curvas que relacionam a atividade de água de um alimento com o seu teor de umidade, é de grande importância industrial. A análise destas curvas propicia informações úteis para o planejamento de processos, como a umidade ótima para a estabilidade de um produto desidratado em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, preservação de componentes do sabor e características estruturais. Desta forma, irá permitir a determinação da umidade adequada a ser atingida em um processo de secagem, aliando segurança microbiológica e viabilidade econômica. Também fornece dados relevantes para as etapas de embalagem, transporte e armazenamento.

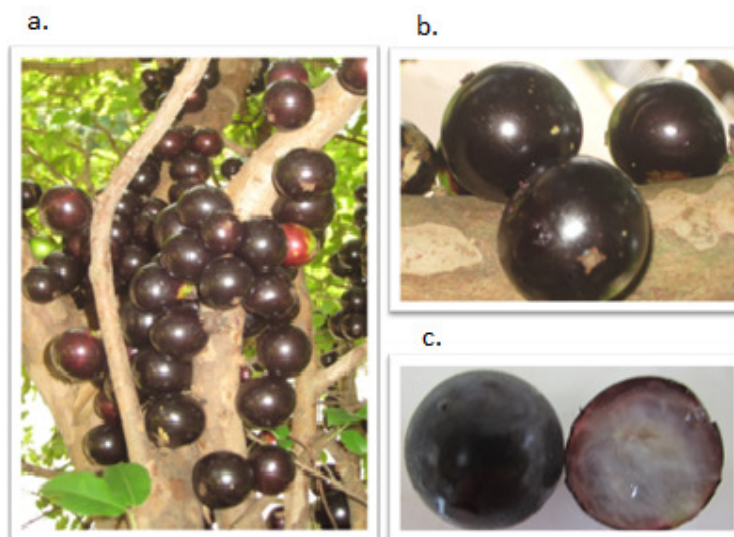
Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a determinação experimental de isotermas de sorção de farinha de jabuticaba nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C através do método direto higroscópico, distinto da metodologia padrão conhecida na literatura, que possui como inconveniente de ser muito demorada. A partir dos dados experimentais obtidos foi realizada a modelagem matemática das curvas, por meio das equações reportadas na literatura, a fim de avaliar os melhores ajustes aos

resultados experimentais. Visando à obtenção de um parâmetro de comparação para a exatidão dos valores experimentais apresentados nas temperaturas de 10 °C e 40 °C, realizou-se a análise preditiva das curvas proposta por Staudt *et al.* (2013) para determinação teórica de isotermas de sorção em diferentes temperaturas, para estas mesmas condições.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Jabuticaba

A Jabuticabeira (*Myrciaria cauliflora*) é uma árvore frutífera nativa do Brasil, de ocorrência espontânea em toda a extensão do país, sendo nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Espírito Santo que ocorrem as maiores produções (Ascheri, Ascheri e De Carvalho, 2006). A jabuticabeira ocupa lugar de destaque entre as plantas frutíferas tropicais, em face da crescente comercialização de seus produtos principais: frutos *in natura*, sucos, licores e análogos do vinho (Magalhães, Barros e Finger, 1996). O fruto de jabuticaba apresenta de 1,6 a 2,2 centímetros de diâmetro, casca fina e muito frágil, polpa doce com leve acidez e sabor característico (Wilbank, Chalfun e Andersen, 1983). A casca apresenta coloração avermelhada quase preta e a polpa, coloração branca a translúcida (De Lima *et al.*, 2008), conforme apresentado na Figura 1.



**Figura 1:** Frutos de jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*).

- a. Jabuticabeira com frutos maduros.
- b. Aspecto externo da fruta.
- c. Aspecto interno da fruta.

A jabuticaba é um dos frutos tropicais de elevado valor nutricional, pois possui alto teor de nutrientes essenciais, como carboidratos, e de micronutrientes, como vitaminas, compostos fenólicos e minerais (Ascheri *et al.*, 2006). Na literatura, há diversas evidências comprovando a importância destes micronutrientes para a saúde humana (Van't Veer *et al.*, 2000; Vasco, Ruales e Kamal-Eldin, 2008). A Tabela 1 apresenta a composição centesimal da fruta.

**Tabela 1:** Composição da jabuticaba (Oliveira *et al.*, 2003; Da Silva *et al.*, 2008; Dessimoni-Pinto *et al.*, 2011).

| Constituintes (%)                                 | Casca            | Polpa        |
|---|------------------|--------------|
| Proporção (%)                                     | 20-40            | 58-76        |
| Energia (Kcal)                                    | 63,12 ± 2,37     | 40,09 ± 0,84 |
| Umidade (% base úmida)                            | 75,80 ± 0,37     | 88,77 ± 0,13 |
| Matéria seca (%)                                  | 24,20 ± 0,37     | 11,23 ± 0,13 |
| Proteínas (%)                                     | 1,38 ± 0,13      | 0,27 ± 0,01  |
| Fibras (%)  | 8,00 ± 0,41      | 1,11 ± 0,23  |
| Cinzas (%)  | 0,54 ± 0,08      | 0,06 ± 0,01  |
| Gordura (%)                                       | 0,14 – 0,92      | 0,13 – 0,33  |
| Carboidratos (%)                                  | 13,36 ± 0,82     | 9,66 ± 0,21  |
| pH  | 3,25 ± 0,01      | 3,46 ± 0,01  |
| Fenólicos (mg ácido gálico .100 g <sup>-1</sup> ) | 1006,44 ± 149,06 | 45,74 ± 1,50 |
| Flavonoides (mg catequina.100 g <sup>-1</sup> )   | 87,80 ± 13,46    | 2,96 ± 0,15  |

A polpa do fruto apresenta as maiores quantidades de vitamina C e minerais, entre os quais se destacam o ferro, o cálcio, o fósforo e o potássio; já a casca, que é o principal constituinte do resíduo gerado na produção do suco de jabuticaba, é rica em fibras solúveis, fibras insolúveis e compostos fenólicos (Oliveira *et al.*, 2003). A presença de compostos fenólicos, bem como outros compostos bioativos, tem sido relacionada a importantes funções e ações fisiológicas, podendo ser considerados promotores da saúde humana. A ingestão de vegetais está sendo associada à diminuição do desenvolvimento de doenças crônico-degenerativas tais como câncer, inflamações, doenças cardiovasculares, catarata, degeneração macular entre outras (Krinsky, 1998; Kong *et al.*, 2003). Os principais compostos fenólicos presentes na jabuticaba são os flavonoides, e dentro deste grupo, as antocianinas são os majoritários (Oliveira *et al.*, 2003).

As antocianinas têm estrutura química adequada para atuar como antioxidante, pois podem doar hidrogênios ou elétrons aos radicais livres. Assim, são importantes capturadores desses radicais e também inativadores de oxigênio singlete (Rice-Evans, Miller e Paganga, 1996). No entanto, vale salientar que os efeitos benéficos são dependentes da fração da fruta consumida e do tipo de processamento ao qual a fruta foi submetida, pois esses compostos bioativos encontram-se em maior quantidade na casca e podem ser degradados dependendo do tipo de processamento utilizado.

A jabuticaba, embora popular em todo o país, não possui valor comercial elevado devido a sua acentuada perecibilidade. A fruta, depois de colhida, apresenta vida útil de, no máximo, três dias, devido ao elevado teor de água e açúcares presentes na polpa (Ascheri, Ascheri e De Carvalho, 2006; De Lima *et al.*, 2008). Além disso, durante o seu processamento para a produção de derivados, normalmente as cascas e sementes são desprezadas, não sendo utilizadas posteriormente para outros fins produtivos (Ascheri *et al.*, 2006). Esses, juntos, representam aproximadamente 40 % do peso total da fruta, de maneira que um melhor aproveitamento dessas frações agregaria maior valor à matéria-prima (De Lima *et al.*, 2008). Conforme evidenciado na Tabela 1, grande parte dos

nutrientes e compostos bioativos da jabuticaba está presente na casca, não sendo, portanto, agregados ao produto final. Desta maneira, torna-se necessário o desenvolvimento de alternativas para seu processamento, bem como a reutilização dos subprodutos formados.

Devido ao seu elevado teor de fibras, o bagaço da jabuticaba pode ser reaproveitado pela indústria de alimentos (Botelho, Conceição e Carvalho, 2002). Uma das alternativas para a utilização deste resíduo é na elaboração de farinhas pré-gelatinizadas obtidas por extrusão, destinada ao preparo de pudins, bolos, bolachas e macarrão. A farinha de jabuticaba caracteriza-se como um produto desidratado, em pó, constituído de partículas irregulares de cor roxo-clara, de aroma característico do fruto e de sabor azedo-adstringente ligeiramente salgado, proporcionando consideráveis quantidades de fibras, proteínas e sais minerais (Ascheri, Ascheri e De Carvalho, 2006).

## 2.2 Farinha

De acordo com a Legislação Brasileira (Brasil, 1978), farinha é o produto obtido da moagem da parte comestível de vegetais, podendo sofrer processos tecnológicos adequados, devendo o produto ser denominado de farinha seguido do nome do vegetal de origem. Farinhas de vegetais normalmente são obtidas pela ligeira torração da raladura de diferentes partes do vegetal ou mesmo do vegetal na forma integral. Suas características físico-químicas e funcionais tecnológicas são importantes de serem avaliadas, pois quando essas farinhas são adicionadas como ingrediente ou em substituição a farinha de cereais, elas promovem diferenças na composição nutricional, no sabor, no aspecto visual e nas propriedades funcionais tecnológicas do alimento.

O Brasil apresenta uma grande biodiversidade de frutas, sendo considerado como o primeiro produtor mundial de frutas tropicais e terceiro produtor mundial de frutas em geral, atrás somente da China e da Índia (Anuário Brasileiro Da Fruticultura, 2012). Durante o processamento de frutas é gerada uma grande quantidade de resíduos que não é totalmente reaproveitada industrialmente. De acordo com International Technology Development Group (2012) são gerados entre 30 e 50 % de resíduos agroindustriais no processamento do suco de manga, laranja, uva, maçã e jabuticaba.

Esses resíduos são constituídos em sua maioria de cascas e sementes, tornando-se um grave problema ambiental, pois além de ser gerada grande quantidade em curto espaço de tempo, sua composição caracterizada por pH baixo, elevados teores de compostos fenólicos, antibacterianos e fitotóxicos, faz com que sejam considerados poluentes. Seu aproveitamento para ração animal e adubo muitas vezes é limitado devido à sua composição rica em compostos fenólicos, considerados antinutricionais; entretanto, é exatamente esta composição que o torna um resíduo de grande interesse para a recuperação de fibras alimentares e compostos fitoquímicos (Bustamante *et al.*, 2008; Food Agriculture Organization of the United Nations, 2012; International Technology Development Group, 2012).

Tradicionalmente as fibras mais utilizadas na indústria de alimentos procedem de cereais. Entretanto, tendo em vista as novas tendências de consumo e a necessidade de

diversificação e inovação de produtos alimentares, atualmente há interesse por parte da indústria na utilização de matérias-primas alternativas para enriquecer e substituir alguns ingredientes amplamente utilizados. As farinhas procedentes do aproveitamento de cascas, sementes e talos de vegetais são uma alternativa promissora.

### 2.3 Umidade e atividade de água

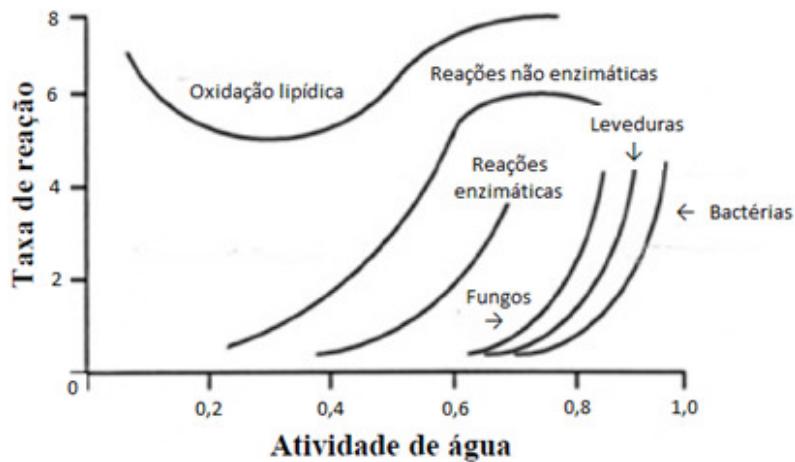
A umidade é definida como a quantidade de moléculas de água presente em um produto, podendo englobar tanto a água ligada como a água não ligada (Geankoplis, 1993). A água ligada é aquela que apresenta uma baixa pressão de vapor, baixa mobilidade e um ponto de congelamento significativamente menor que a água pura. A água não ligada, por sua vez, é aquela cujo comportamento assemelha-se ao da água pura, correspondendo à umidade de saturação, ou seja, aquela umidade excedente ao teor de umidade de equilíbrio (Fellows, 2006; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

A disponibilidade de água para as atividades microbiológicas, enzimáticas e químicas é o principal fator que determina a vida de prateleira de um alimento (Fellows, 2006). No entanto, já foi observado que alimentos com o mesmo conteúdo de água diferem significativamente em termos de perecibilidade. Este fato é atribuído às diferenças de intensidade com a qual a água está associada a constituintes não aquosos do alimento. A água fortemente ligada é menos capaz de dar suporte às atividades de degradação, como crescimento de micro-organismos e reações químicas hidrolíticas, que a água fracamente ligada (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

O termo atividade de água ( $a_w$ ) foi desenvolvido para indicar a intensidade com a qual a água associa-se aos constituintes não aquosos (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). A atividade de água, também conhecida como pressão de vapor relativa ou umidade relativa da atmosfera que circunda o alimento, é definida como a razão da pressão de vapor da água na amostra e a pressão de vapor saturada da água pura na mesma temperatura, e corresponde ao teor de água não ligada presente no produto (Mujumdar, 1995; Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996).

O crescimento microbiano e a deterioração química dos alimentos estão intimamente ligados com a atividade de água destes. A Figura 2 apresenta os fatores envolvidos na estabilidade dos alimentos e sua relação com a atividade de água.



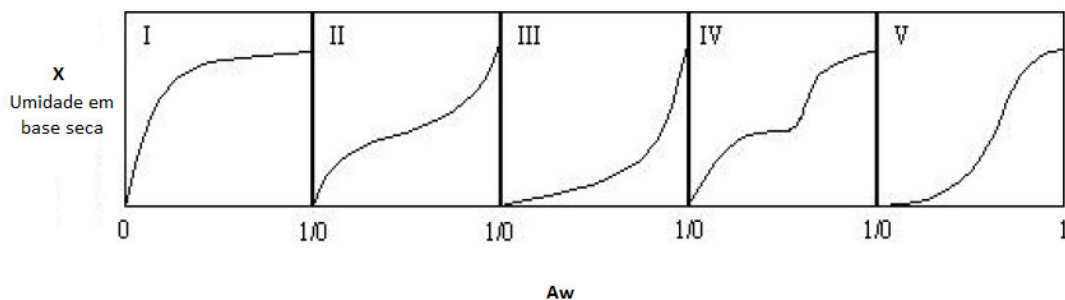


**Figura 2:** Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos (Baker, 1997).

Como pode ser evidenciada na Figura 2, a atividade de água de um produto alimentício entre 0,2 e 0,4 apresentará maior estabilidade frente ao crescimento de micro-organismos, além de sua qualidade não ser afetada pelo escurecimento não enzimático e pela oxidação de lipídios (Baker, 1997). O fato da atividade de água ser especificada em algumas leis federais americanas concernentes às boas práticas de fabricação de alimentos indica a sua utilização e credibilidade (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

## 2.4 Isotermas de sorção

A curva que relaciona o teor de umidade de um alimento (expresso como massa de água por unidade de massa de matéria seca) e a correspondente atividade de água a uma determinada temperatura, constante, é conhecida como isoterma de sorção de umidade. Cinco tipos de isotermas foram descritas por Braunauer, Emmet e Teller (BET), dependendo da natureza do alimento (Mathlouthi e Rogé, 2003), conforme apresentado na Figura 3.

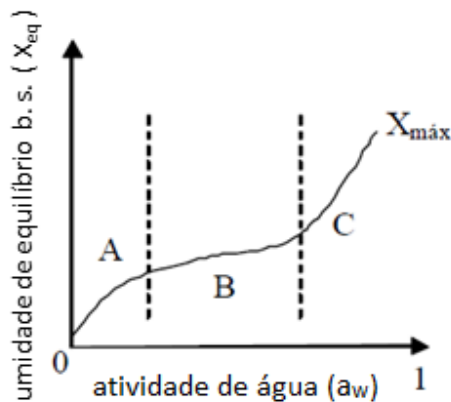


**Figura 3:** Representação dos cinco tipos de isotermas de sorção descritos por BET (Mathlouthi e Rogé, 2003), segundo trabalho de Spada (2011).

- Isoterma Tipo I: é conhecida como isoterma de Langmuir e é obtida pela adsorção de gás na camada monomolecular em sólidos porosos.
- Isoterma Tipo II: é a isoterma com formato sigmoidal, representada por uma curva assintótica, e é obtida por produtos solúveis.
- Isoterma Tipo III: é conhecida como isoterma de Flory-Huggins e ocorre pela adsorção de um solvente abaixo da temperatura de transição vítrea.
- Isoterma Tipo IV: é obtida através da adsorção gerada por um sólido hidrofílico até máxima hidratação dos sítios de adsorção.
- Isoterma Tipo V: é a isoterma de adsorção multicamada de BET e é obtida pela adsorção de vapor de água, relacionada aos Tipos II e III.

As curvas mais comumente encontradas em alimentos correspondem ao Tipo II, apresentando formato de sigmoide, ou “S” invertido, pois a afinidade do sólido com a umidade e a facilidade de adsorção e dessorção de umidade dependem principalmente do modo como esta umidade está ligada ao sólido. Entretanto, alimentos como frutas, que contêm grandes quantidades de açúcares e outras moléculas solúveis pequenas, podem exibir isotermas do Tipo III, com o formato de “J” (Medeiros *et al.*, 2006; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

A Figura 4 apresenta uma isoterma de sorção característica de produtos alimentícios.



**Figura 4:** Isoterma de sorção característica de produtos alimentícios (Mujumdar, 1995) segundo trabalho de Cassini, 2004.

À medida que se adiciona água, a composição da amostra movimenta-se gradualmente da zona A (seca) para a zona C (alta umidade) e as propriedades da água associadas a cada zona diferem de modo significativo. A água presente na zona A pode ser considerada mais fortemente ligada e menos móvel, e comporta-se como uma parte do sólido, permanecendo não congelada mesmo a uma temperatura de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e não agindo como solvente. O limite de umidade entre as zonas A e B corresponde ao valor de umidade da monocamada ( $X_m$ ), que fornece o valor de atividade de água no qual se tem a máxima estabilidade de um produto desidratado. A seção B é uma região de transição,

em que a água se associa a moléculas de água vizinhas da primeira camada e moléculas de soluto, iniciando o processo de solubilidade. A quantidade de água que ocupa totalmente as zonas A e B constitui menos de 5 % da água presente em alimentos de baixa umidade. Por fim, a água da zona C está disponível como solvente, para o desenvolvimento de micro-organismos, e a sua quantidade controla a estabilidade dos produtos alimentícios (Mujumdar, 1995; Tonon *et al.*, 2009; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

As características das isotermas de sorção, portanto, ilustram a capacidade de um produto de reter ou liberar água para o meio que o circunda, quando colocado em atmosferas de umidade relativa controlada a uma dada temperatura (Medeiros *et al.*, 2006). A tendência de um material em adsorver água do ambiente onde se encontra define a sua higroscopicidade, que é parâmetro fundamental de qualidade de produtos alimentícios desidratados (Tonon *et al.*, 2009). A migração de umidade do ambiente para o pó pode representar alguns inconvenientes, como a formação de agregados de alta consistência (Costa, Medeiros e Mata, 2003). A situação reversa, migração de umidade do pó para o ambiente, também pode ser prejudicial, podendo influenciar características físicas como solubilidade e densidade.

Desta maneira, o estudo das isotermas de sorção é importante ao se trabalhar com produtos desidratados em pó (Silva, 2011). As informações provenientes das isotermas de sorção são úteis para diversas aplicações (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010):

- controlar processos de concentração e desidratação, pois a facilidade ou dificuldade para remoção de água estão relacionadas à atividade de água;
- formular misturas de alimentos de modo a evitar a transferência de umidade entre os componentes;
- determinar as propriedades de barreira de umidade necessárias ao material de embalagem;
- determinar o conteúdo de umidade que reduzirá o crescimento de micro-organismos de interesse e;
- prever a estabilidade física e química dos alimentos em relação à variação do seu conteúdo de água.

As isotermas fornecem dados para determinação da umidade ótima para a estabilidade de um produto desidratado em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, preservação de componentes do sabor e características estruturais. Assim, permite a determinação da umidade adequada a ser atingida em um processo de secagem, aliando segurança microbiológica e viabilidade econômica (Mclaughlin e Magee, 1998; Menkov, 2000).

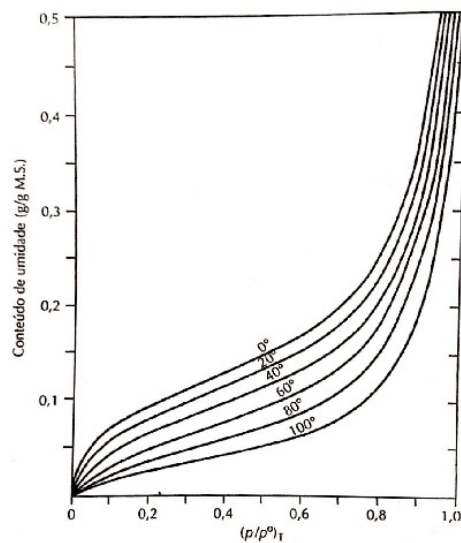
A partir das informações contidas nas isotermas, também é possível calcular o calor isostérico de sorção do alimento, que consiste na medida da energia, ou intensidade das ligações intermoleculares, entre as moléculas de água e as superfícies absorventes. O nível de umidade de alimento no qual o calor de sorção aproxima-se do calor latente de vaporização da água pura é frequentemente utilizado como um indicador do teor de água livre presente no produto (Mulet *et al.*, 1999). Em níveis de umidade superiores a este, a

água encontra-se mecanicamente livre nos espaços vazios do sistema, podendo ser utilizada pelos micro-organismos (Fasina e Sokhansanj, 1993).

O calor isostérico de sorção pode ser determinado de duas formas: teoricamente, através da equação de Clausius-Clapeyron, baseado nas informações fornecidas pelas isotermas de sorção em diferentes temperaturas; ou experimentalmente, com o uso da calorimetria diferencial de varredura (DSC). O calor total de sorção, obtido através da soma do calor isostérico de sorção e do calor latente de vaporização da água pura, consiste no requerimento de energia necessário no processo de secagem para desidratar o produto até o seu teor de umidade de monocamada (Cassini, 2004). Muitos estudos sobre a estimativa do calor isostérico de sorção de diferentes produtos alimentícios foram reportados na literatura, tanto através de análise calorimétrica, como Mulet *et al.* (1999) para couve flor desidratada e Sánchez *et al.* (1997) para batata; quanto para previsões teóricas, como (Cassini, Marczak e Noreña, 2006) para proteína de soja texturizada, (Spada *et al.*, 2013) para amido de pinhão e Maleki Majd *et al.* (2013) para sementes de uva.

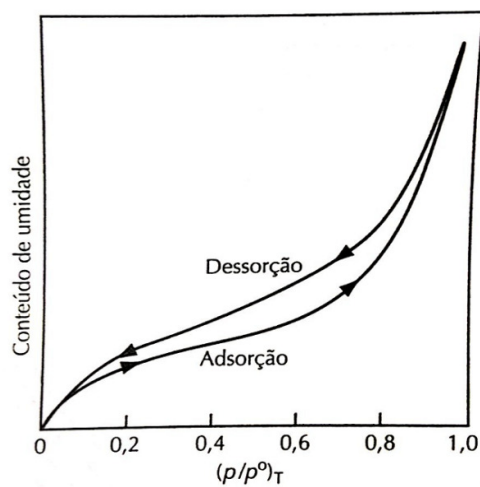
As formas e as posições das isotermas são determinadas por fatores diversos, como a composição e estrutura física da amostra, temperatura e metodologia utilizada. O método padrão para a determinação de isotermas de sorção é o método gravimétrico, que consiste em colocar o material em ambientes com umidades relativas e temperaturas conhecidas e constantes até atingir o equilíbrio termodinâmico. Quando o equilíbrio é atingido, situação verificada através da massa da amostra permanecendo constante, o valor de atividade de água da amostra corresponde ao valor da umidade relativa do ambiente, e então é determinado o teor de umidade da amostra para obtenção do ponto atividade de água *versus* umidade (Speiss e Wolf, 1987; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). Ainda que bastante preciso, este método tem o inconveniente de levar um tempo muito grande para o levantamento completo das isotermas, em geral de 20 a 30 dias para cada temperatura.

A influência da temperatura nas curvas ocorre devido à sua alteração afetar a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio entre as fases vapor e adsorvida. Assim, um aumento na temperatura, para uma atividade de água constante, causa uma diminuição na quantidade de água adsorvida ou, considerando o teor de umidade constante, a atividade de água aumenta com o aumento da temperatura, conforme evidenciado na Figura 5 (Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).



**Figura 5:** Isotermas de sorção de batatas em diversas temperaturas (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

A construção de uma isoterma de sorção pode ser realizada através da adição de diferentes teores de água em amostras previamente desidratadas ou através da retirada de água de amostras sem tratamento prévio. Uma isoterma preparada por adsorção de amostras secas nem sempre será compatível com a isoterma preparada por dessorção. A uma determinada atividade de água, a umidade de uma amostra será maior durante a dessorção do que durante a adsorção, e esta falta de sobreposição é chamada de histerese (Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado, 1996). Este fenômeno não é detectado em temperaturas elevadas (aproximadamente 80 °C), porém torna-se evidente com a diminuição da temperatura (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). A Figura 6 demonstra o fenômeno de histerese de uma curva.



**Figura 6:** Fenômeno de histerese em uma isoterma de sorção (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

## 2.5 Modelagem Matemática de Isotermas de Sorção

Muitas tentativas foram realizadas com o intuito de modelar as isotermas de sorção de umidade. O modelo mais antigo e conhecido é o de Brunauer, Emmett e Teller (BET), porém um dos melhores modelos é o desenvolvido por Guggenheim, Anderson e De Boer (GAB) (Brunauer, Emmett e Teller, 1938; Damodaran, Parkin e Fennema, 2010). A Tabela 2 apresenta os principais modelos existentes com suas respectivas equações de ajuste das curvas, onde  $X_m$  e  $X_{eq}$  são, respectivamente, os teores de umidade de equilíbrio e de monocamada, em kg água/kg amostra seca;  $a_w$  é a atividade de água, em kg água/kg ar seco e A, B, C, K,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$ ,  $K_5$ , N,  $n_1$  e  $n_2$  são constantes nos modelos em que aparecem.

**Tabela 2:** Modelos matemáticos utilizados para ajuste de isotermas de sorção.

| Modelo                                 | Equação  |
|--|--|
| BET (Brunauer, Emmet e Teller, 1938)   | $\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_{eq}} = \frac{1}{X_m C_{BET}} + \frac{a_w (C_{BET} - 1)}{X_m C_{BET}}$                             |
| GAB (Van den Berg, 1985)               | $X_{eq} = \frac{(X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w)}{(1 - K \cdot a_w) (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$                     |
| Chirife (Castillo e <i>al.</i> , 2003) | $X_{eq} = \exp [A + B \cdot \ln (C - \ln a_w)]$  |
| Chung-Pfost (Chung e Pfost, 1967)      | $\ln (a_w) = -A \cdot \exp (-B \cdot X_{eq})$  |
| D'arcy Watt (D'arcy e Watt, 1970)      | $X_{eq} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot a_w}{1 + K_1 \cdot a_w} + K_5 \cdot a_w + \frac{K_3 \cdot K_4 \cdot a_w}{1 - K_3 \cdot a_w}$ |
| Halsey (Halsey, 1948)                  | $\ln (a_w) = \left( \frac{-A}{X_{eq}^B} \right)$   |
| Henderson (Henderson, 1952)            | $(1 - a_w) = \exp (-A \cdot X_{eq}^B)$   |
| Oswin (Lomauro <i>et al.</i> , 1985)   | $X_{eq} = A \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$  |
| Peleg (Peleg, 1993)                    | $X_{eq} = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2}$   |
| Smith (Smith, 1947)                    | $X_{eq} = A + (B \cdot \log (1 - a_w))$  |

Muitos autores utilizaram algumas destas equações para predizer os modelos de isoterma de sorção de diferentes alimentos: proteína de soja texturizada (Cassini, Marczak e Noreña, 2006), farinha de milho (Gálvez, Aravena e Mondaca, 2006), amido de pinhão (Spada *et al.*, 2013), farinha de banana (Aguirre-Cruz *et al.*, 2010), farinha de pinhão (Cladera-Olivera *et al.*, 2011), resíduos de banana (Villa-Vélez *et al.*, 2012), sementes de chia (Moreira *et al.*, 2012), sementes de uva (Maleki Majd *et al.*, 2013), polpas de maçã, rosa mosqueta e tomate (Demarchi *et al.*, 2013) entre diversos outros.

Considerando que as curvas de sorção são específicas para cada produto, que alimentos possuem uma composição muito complexa e que previsões teóricas podem não ser precisas, isotermas de sorção a diferentes temperaturas devem ser determinadas experimentalmente (Cassini, Marczak e Noreña, 2006). Diversas pesquisas incluindo Sandoval e Barreiro (2012), Spada *et al.* (2013), Moreira *et al.* (2012), Maleki Majd *et al.*, (2013) e Demarchi *et al.* (2013) reportam informações de sorção para diferentes produtos alimentícios obtidas através da metodologia convencional.

Mulet *et al.* (1999) propôs um novo método para determinação de isotermas de sorção de couve flor desidratada, obtendo curvas com formatos similares às isotermas de outros vegetais determinadas pela técnica padrão. Demarchi *et al.* (2013) também utilizou uma metodologia distinta da convencional para a obtenção de isotermas de sorção de polpas de maçã, rosa mosqueta e tomate. No entanto, ao determinar as mesmas curvas através da técnica padrão, não obteve resultados satisfatórios para todo o intervalo de atividade de água. Para baixos teores de umidade, as amostras foram preparadas através de secagem em *spraydryer* e os valores de atividade de água não foram compatíveis com os esperados, destoando dos valores encontrados através da metodologia convencional.

Estudos com farinhas provenientes de diferentes matrizes alimentícias foram realizados, como Gálvez, Aravena e Mondaca (2006), que reportou isotermas de sorção de farinha de milho, Aguirre-Cruz *et al.* (2010) para farinha de banana, Cladera-Olivera *et al.* (2011) para farinha de pinhão e Chisté *et al.* (2012) para farinha de tapioca. Porém, visto que a produção de farinha de jabuticaba é uma proposta inovadora para a indústria de alimentos, ainda não existem relatos na literatura sobre as curvas de sorção deste produto.

### 3 Materiais e Métodos

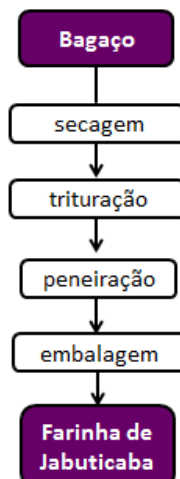
Esta seção tem como objetivo descrever como foram determinados os parâmetros necessários para a construção das isotermas de sorção para as amostras de farinha de jabuticaba: o teor de umidade e a atividade de água. Foram construídas três isotermas de sorção, nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C. Para a construção de cada uma destas curvas foram determinados 10 pontos (conteúdo de umidade *versus*  $a_w$ ).

#### 3.1 Matéria-prima

A farinha de jabuticaba utilizada neste experimento foi produzida com subprodutos da produção de suco integral de jabuticaba. O suco foi produzido a partir de frutas maduras da variedade *Myrciaria jaboticaba* (Vell) Berg da safra de 2013, compradas na CEASA (Centrais de Abastecimento do Rio Grande do Sul). Para a produção de suco, as frutas foram lavadas e o suco extraído com arraste a vapor. O subproduto gerado no processo, caracterizado como bagaço da fruta, passou pelos seguintes procedimentos para a obtenção da farinha de jabuticaba:

- secagem em estufa (DeLeo, modelo A3 DG Temp, Brasil) com circulação de ar à temperatura de 60 °C, durante 72 horas;
- trituração em liquidificador semi-industrial;
- peneiração em malha de 32 *mesh* com a finalidade de obtenção de uma farinha uniforme e;
- armazenamento em recipiente fechado até o momento das análises

O processo de produção da farinha está representado na Figura 7.



**Figura 7:** Fluxograma simplificado da produção de farinha de jabuticaba.



A farinha de jabuticaba utilizada como matéria-prima deste trabalho, apresentada na Figura 8, apresentava atividade de água de 0,366 e conteúdo de umidade, em base seca, de 12 % na temperatura de 25 °C.



**Figura 8:** Farinha de jabuticaba produzida com subprodutos da produção de suco integral de fruta.

### 3.2 Determinação de umidade

A umidade foi determinada pelo método gravimétrico de acordo com a metodologia 925.10 (AOAC, 2005). Este método é baseado na remoção de água da amostra através de aquecimento em estufa, à temperatura de  $105 \pm 5$  °C, até a obtenção de uma amostra com peso constante. Todas as análises de umidade contidas neste trabalho foram realizadas em triplicata.

### 3.3 Determinação de atividade de água

Os valores experimentais de atividade de água ( $a_w$ ) foram obtidos através de leitura direta em medidor eletrônico (Novasina, modelo *Labmaster*, Estados Unidos). Os resultados foram obtidos nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C, sendo as leituras realizadas em triplicata em cada uma das temperaturas. A primeira leitura realizada para cada amostra foi na temperatura de 25 °C, seguida pelas leituras em 40 °C e 10 °C. A análise de umidade foi realizada uma vez, no momento que as amostras foram retiradas das atmosferas controladas.

### 3.4 Construção das isotermas de sorção

A metodologia utilizada foi o método direto higroscópico, sendo que as amostras de farinha de jabuticaba foram preparadas através da exposição de pequenas alíquotas do produto, cerca de 15 g cada, a duas diferentes condições de armazenamento referentes à umidade relativa do ar, com tempos de residência crescentes em cada uma das atmosferas para obtenção de amostras com diferentes teores de atividade de água.

As amostras permaneceram de 1 a 25 dias em contato com atmosferas de umidade relativa de 90 %, obtida por solução saturada de sulfato de cobre, e de 10 %, obtida por solução saturada de hidróxido de potássio, em frascos hermeticamente fechados. As amostras, quando retiradas das atmosferas controladas em que estavam, permaneciam em dessecador durante todo o período de realização das análises de atividade de água, obtidas através do equipamento *Labmaster*. Mulet *et al.* (1999) e Demarchi *et al.* (2013) também propuseram uma metodologia semelhante a esta para a obtenção de isotermas de sorção de diferentes tipos de alimentos em temperaturas entre 20 °C e 40 °C.

Os dados de sorção obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos matemáticos apresentados na Tabela 2 utilizando o módulo de análises de regressão não linear do programa *Statistica* 8.0 (Statsoft, USA, 1998). Para a avaliação da acuracidade de ajuste de cada modelo foram utilizados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio (ERM), definido pela equação 3.2:

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|a_{ei} - a_{pi}|}{a_{ei}} \quad (3.2)$$

onde  $a_e$  e  $a_p$  são, respectivamente, os valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelos modelos ( $\text{kg água} \cdot \text{kg sólidos secos}^{-1}$ ) e N representa o número de pontos experimentais. Geralmente é considerado que valores de ERM menores do que 10 % indicam um ajuste adequado do modelo matemático (Lomauro, Bakshi e Labuza, 1985; Jin Park, Vohnikova e Pedro Reis Brod, 2002).

### 3.5 Determinação experimental do calor de sorção isostérico

O calor de sorção isostérico da farinha de jabuticaba foi obtido através da análise térmica da amostra por calorimetria diferencial de varredura (DSC 6000, Perkin Elmer), com argônio sendo utilizado como gás de arraste. A metodologia empregada foi reportada por Mulet *et al.*, (1999), porém com algumas modificações, sendo elas a alteração no fluxo de calor, no tempo de análise e na utilização de cadinhos de alumínio com tampas e selados (sem perfuração). A taxa de calor aplicada foi de 5 °C por minuto no intervalo entre 100 °C e 250 °C.

A análise foi realizada em duplicata e o calor de sorção isostérico de sorção foi estimado a partir da área fornecida pelo *software Pyris*, acoplado ao equipamento, considerando a amostra em base seca.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Determinação experimental de isotermas de sorção

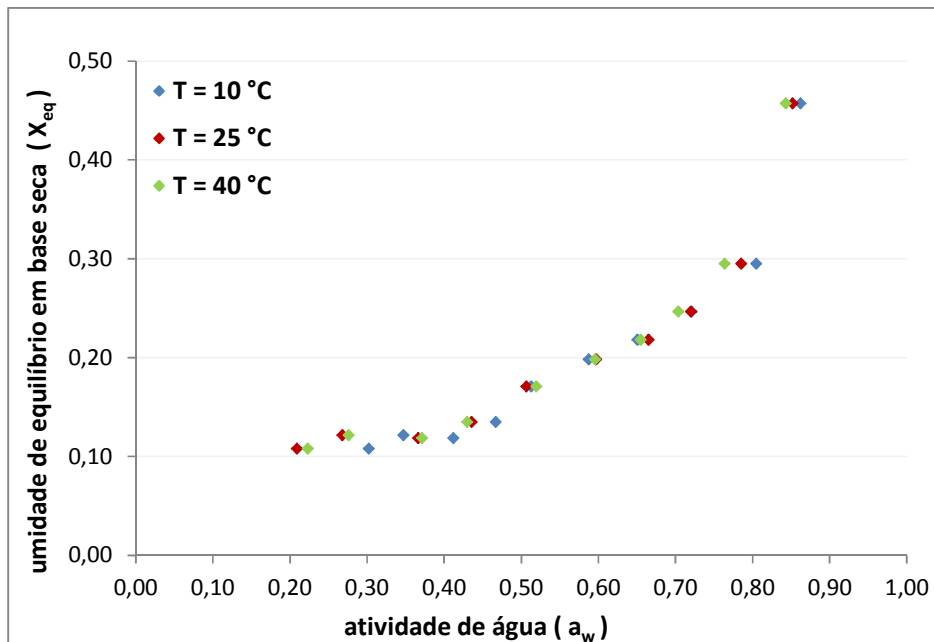
Os valores de atividade de água e umidade de equilíbrio de amostras de farinha de jabuticaba obtidos experimentalmente para as temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C, assim como as condições da atmosfera de armazenamento e o tempo de residência utilizados para obtê-los, estão apresentados na Tabela 3. Os valores de atividade de água e umidade de equilíbrio (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>) apresentados são o valor médio de três replicatas.

**Tabela 3:** Dados de atividade de água ( $a_w$ ) e umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) em base seca obtidos experimentalmente.

| Atmosfera /<br>Tempo de<br>residência | T = 10 °C     |                  | T = 25 °C     |                  | T = 40 °C     |                  |
|---------------------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
|                                       | $a_w$         | $X_{eq}$         | $a_w$         | $X_{eq}$         | $a_w$         | $X_{eq}$         |
| UR 10% - 16 dias                      | 0,302 ± 0,007 | 0,1080 ± 0,0031  | 0,209 ± 0,005 | 0,1080 ± 0,0031  | 0,223 ± 0,007 | 0,1080 ± 0,0031  |
| UR 10% - 6 dias                       | 0,347 ± 0,013 | 0,1216 ± 0,0023  | 0,268 ± 0,003 | 0,1216 ± 0,0023  | 0,276 ± 0,008 | 0,1216 ± 0,0023  |
| Amostra original                      | 0,412 ± 0,012 | 0,1186 ± 0,0026  | 0,366 ± 0,001 | 0,1186 ± 0,0026  | 0,371 ± 0,005 | 0,1186 ± 0,0026  |
| UR 90% - 0,5 dia                      | 0,467 ± 0,009 | 0,1351 ± 0,0077  | 0,436 ± 0,002 | 0,1351 ± 0,0077  | 0,430 ± 0,006 | 0,1351 ± 0,0077  |
| UR 90% - 1,5 dias                     | 0,513 ± 0,004 | 0,1710 ± 0,0013  | 0,507 ± 0,006 | 0,1710 ± 0,0013  | 0,520 ± 0,003 | 0,1710 ± 0,0013  |
| UR 90% - 2,5 dias                     | 0,587 ± 0,006 | 0,1981 ± 0,0019  | 0,597 ± 0,003 | 0,1981 ± 0,0019  | 0,596 ± 0,002 | 0,1981 ± 0,0019  |
| UR 90% - 3,5 dias                     | 0,651 ± 0,010 | 0,2180 ± 0,0051  | 0,665 ± 0,001 | 0,2180 ± 0,0051  | 0,655 ± 0,007 | 0,2180 ± 0,0051  |
| UR 90% - 5,5 dias                     | 0,721 ± 0,001 | 0,2467 ± 0,0060  | 0,72 ± 0,001  | 0,2467 ± 0,0060  | 0,704 ± 0,012 | 0,2467 ± 0,0060  |
| UR 90% - 8,5 dias                     | 0,805 ± 0,014 | 0,2951 ± 0,0028  | 0,785 ± 0,012 | 0,2951 ± 0,0028  | 0,764 ± 0,010 | 0,2951 ± 0,0028  |
| UR 90% - 24 dias                      | 0,862 ± 0,002 | 0,45716 ± 0,0223 | 0,852 ± 0,001 | 0,45716 ± 0,0223 | 0,843 ± 0,004 | 0,45716 ± 0,0223 |

Mulet *et al.* (1999) e Demarchi *et al.* (2013) propuseram uma metodologia similar à realizada neste trabalho para a obtenção de isotermas de sorção de couve flor desidratada, polpas de maçã, rosa mosqueta e tomate entre as temperaturas de 20 °C a 40 °C. Entretanto, nestes dois trabalhos as amostras foram preparadas através do processo de secagem, até a obtenção de diferentes teores de umidade de equilíbrio. Posteriormente, as leituras de atividade de água também foram realizadas através do equipamento higrométrico, e os respectivos conteúdos de umidade das amostras também foram determinados pelo método gravimétrico.

As isotermas de sorção para os dados apresentados na Tabela 3 estão representadas na Figura 9. Todos os resultados experimentais obtidos foram realizados em triplicata e apresentaram um coeficiente de variação entre elas inferior a 4 % para os valores de atividade de água e inferior a 6 % para os valores de umidade, desta forma pode-se considerar que as replicatas dos dados experimentais foram satisfatórias.



**Figura 9:** Isotermas de sorção de farinha de jabuticaba determinadas experimentalmente nas temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C.

A análise da Figura 9 mostra que, para uma dada temperatura, o teor de umidade do produto aumenta com a atividade de água. Este comportamento era esperado, pois a pressão de vapor de água presente no produto acompanha o aumento da pressão de vapor do meio que o envolve. Além disso, pode ser observado um aumento repentino da umidade de equilíbrio para o último ponto observado no gráfico, comportamento típico de produtos com elevada higroscopicidade (Medeiros *et al.*, 2006).

Pode ser evidenciada a tendência das isotermas para o Tipo II, sigmoidal, de acordo com a classificação de Brunauer *et al.* (1938). McMinn e Magee (2003), Aguirre-Cruz *et al.* (2010), Cladera-Olivera *et al.* (2011), Chisté *et al.* (2012) e Spada *et al.* (2013) também reportaram comportamentos similares para isotermas de batata, farinha de banana, farinha de pinhão, farinha de tapioca e amido de pinhão, respectivamente.

As três curvas apresentadas estão muito próximas, em alguns pontos sobrepostas, não se observando diferenças consideráveis para as temperaturas estudadas. Um comportamento similar foi observado em proteína de soja texturizada com isotermas

realizadas nas temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C (Cassini, Marczak e Noreña, 2006), em grãos de cacau não fermentados para as temperaturas de 25 °C, 30 °C e 40 °C (Sandoval e Barreiro, 2002) e em farinha de pinhão para as temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C (Cladera-Olivera *et al.*, 2011). Como a farinha de jabuticaba apresenta em sua composição amido e proteínas, esses componentes podem afetar os dados de sorção consideravelmente, pois são macromoléculas ricas em grupos polares que se comportam como centros ativos de sorção, podendo ocasionar maior influência no comportamento das isotermas do que na variação da temperatura (Erbaş, Ertugay e Certel, 2005).

As medidas de atividade de água para a temperatura de 25 °C foram as primeiras a serem realizadas em todos os pontos experimentais obtidos neste trabalho. Para esta temperatura observou-se que o resultado era facilmente obtido, uma vez que o equipamento estabilizava rapidamente, demorando cerca de 20 minutos apenas para cada resultado. Entretanto, para as medições de atividade de água realizadas nas temperaturas de 40 °C e 10 °C observou-se que o equipamento demorava um tempo muito longo para entrar em equilíbrio e fornecer o resultado, variando de 45 a 90 minutos para cada leitura.

Em função desta espera para obtenção do resultado, sugere-se que os valores encontrados para as temperaturas de 40 °C e 10 °C possam ter sofrido alguma variação nas suas propriedades iniciais devido à oscilação das condições ambientais no período em que as amostras aguardavam a realização da análise (mesmo elas tendo sido mantidas em recipientes fechados e dentro de dessecador), de forma que esses valores podem não representar inteiramente a realidade da amostra. Demarchi *et al.* (2013) reportou que quando a temperatura da câmara do equipamento higrométrico é alterada para uma temperatura maior, a leitura do equipamento tende a dar mais baixa, porque a umidade relativa do ar contido na câmara de medição é menor para temperaturas maiores. Os alimentos ricos em açúcar, quando em baixo teor de umidade, se comportam como material não higroscópico durante o rápido período dentro da câmara de medição, sendo a medida menor do que aquela determinada pelo método convencional, estando ela mais relacionada à umidade relativa da câmara do que as características da amostra. Este comportamento não é observado no método convencional, pois as amostras passam um longo período entrando em equilíbrio.

Desta forma, sugere-se que as isotermas de sorção sejam determinadas através do modelo convencional, para comparação com as curvas obtidas neste estudo e avaliação da exatidão dos resultados apresentados neste trabalho.

## 4.2 Avaliação de modelos matemáticos

Os modelos utilizados para ajuste das isotermas de sorção são apresentados na Tabela 2. Os parâmetros matemáticos das equações relativas a cada modelo, assim como o coeficiente de determinação e o erro relativo médio para cada temperatura são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores dos parâmetros de ajuste calculados para as isotermas determinados experimentalmente.

| Modelo      | Parâmetro      | Temperatura   |               |               | Média  |
|-------------|----------------|---------------|---------------|---------------|--------|
|             |                | 10 ° C        | 25 ° C        | 40 ° C        |        |
| BET         | X <sub>m</sub> | 0,069         | 0,071         | 0,075         | 9,430  |
|             | C              | 1800447,689   | 6792369,281   | 9126678,548   |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,900         | 0,954         | 0,978         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>10,869</b> | <b>10,981</b> | <b>6,441</b>  |        |
| GAB         | X <sub>m</sub> | 0,062         | 0,079         | 0,079         | 5,946  |
|             | C              | 167971404,593 | 82382,306     | 21570,006     |        |
|             | K              | 0,717         | 0,962         | 0,977         |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,954         | 0,981         | 0,992         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>7,418</b>  | <b>5,953</b>  | <b>4,467</b>  |        |
| Chirife     | A              | -1,535        | -2,032        | -2,075        | 4,287  |
|             | B              | -1,306        | -0,546        | -0,534        |        |
|             | C              | 0,567         | -0,016        | -0,069        |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,983         | 0,985         | 0,989         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>4,746</b>  | <b>4,350</b>  | <b>3,764</b>  |        |
| Chung-Pfost | A              | 2,740         | 4,591         | 4,081         | 16,657 |
|             | B              | 8,469         | 11,158        | 10,401        |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,954         | 0,920         | 0,922         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>12,044</b> | <b>19,309</b> | <b>18,618</b> |        |
| D'arcy Watt | K1             | -1,117        | -0,413        | -0,494        | 5,936  |
|             | K2             | 0,349         | 2,056         | 2,697         |        |
|             | K3             | 1,117         | 1,019         | 0,887         |        |
|             | K4             | 0,352         | 0,077         | 0,377         |        |
|             | K5             | 0,316         | 1,248         | 1,498         |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,993         | 0,986         | 0,990         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>4,990</b>  | <b>7,009</b>  | <b>5,809</b>  |        |
| Halsey      | A              | 0,047         | 0,026         | 0,032         | 9,842  |
|             | B              | 1,434         | 1,805         | 1,699         |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,964         | 0,946         | 0,951         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>9,265</b>  | <b>10,650</b> | <b>9,612</b>  |        |
| Henderson   | A              | 2,208         | 9,874         | 8,093         | 10,422 |
|             | B              | 1,608         | 1,507         | 1,396         |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,988         | 0,935         | 0,935         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>6,008</b>  | <b>13,064</b> | <b>12,195</b> |        |
| Oswin       | A              | 0,154         | 0,162         | 0,162         | 8,609  |
|             | B              | 0,557         | 0,544         | 0,578         |        |
|             | R <sup>2</sup> | 0,964         | 0,951         | 0,963         |        |
|             | <b>ERM (%)</b> | <b>7,425</b>  | <b>9,719</b>  | <b>8,684</b>  |        |

Continuação da Tabela 4:

| Modelo | Parâmetro      | Temperatura |        |        | Média  |
|--------|----------------|-------------|--------|--------|--------|
|        |                | 10 ° C      | 25 ° C | 40 ° C |        |
| Peleg  | k1             | 11,306      | 0,262  | 0,240  | 5,479  |
|        | n1             | 28,412      | 0,647  | 0,580  |        |
|        | k2             | 0,343       | 1,602  | 1,081  |        |
|        | n2             | 1,066       | 12,432 | 8,848  |        |
|        | R <sup>2</sup> | 0,992       | 0,989  | 0,992  |        |
|        | ERM (%)        | 5,072       | 6,282  | 5,083  |        |
| Smith  | A              | 0,023       | 0,039  | 0,030  | 10,238 |
|        | B              | -0,446      | -0,431 | -0,462 |        |
|        | R <sup>2</sup> | 0,943       | 0,925  | 0,933  |        |
|        | ERM (%)        | 8,727       | 10,921 | 11,066 |        |

\*Observação: Para a determinação das constantes do modelo de Chirife, apenas 9 pontos experimentais foram considerados, visto que o logaritmo natural de um número negativo consiste em uma indeterminação matemática.

Através da análise da Tabela 4 pode-se observar que alguns modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, enquanto outros não podem ser utilizados para representá-los. Os modelos de BET, GAB, Chirife, D'arcy Watt, Halsey, Oswin e Peleg foram considerados satisfatórios, por apresentarem coeficiente de determinação próximos da unidade e erro relativo médio menor do que 10 %.

O modelo de Chirife apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais nas três temperaturas. Este ajuste pode ser visualizado nas Figuras 10, 11 e 12 que apresentam as isotermas para as temperaturas de 10, 25 e 40 °C, respectivamente. Chirife e Iglesias (1978) e Ayarance, Ayarance e Dogantan (1990) utilizaram o modelo de Chirife para avaliar os dados de sorção de nove alimentos com elevado teor de açúcar, e reportaram que o modelo se ajusta bem a alimentos com essa característica. Cladero-Olivera *et al.* (2011), reportou que o modelo de Chirife foi o que melhor se ajustou a isotermas de sorção de farinha de pinhão nas temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C.

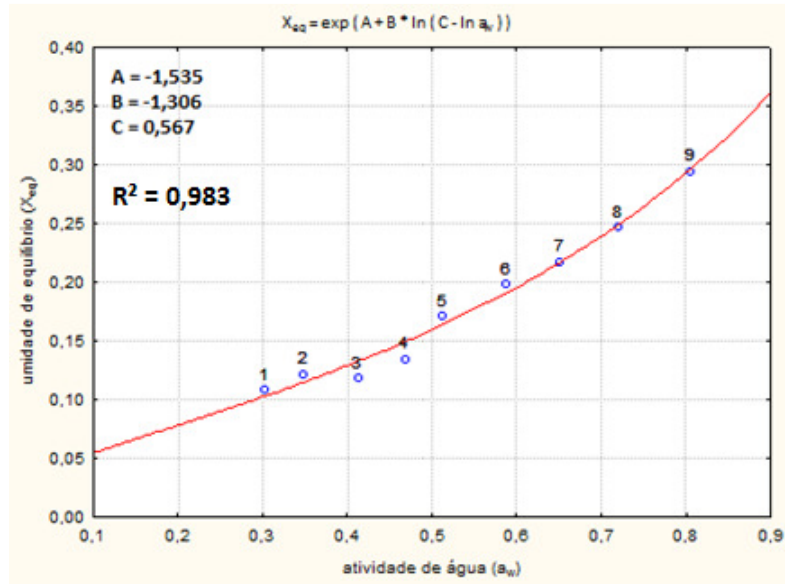


Figura 10: Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 10 °C.

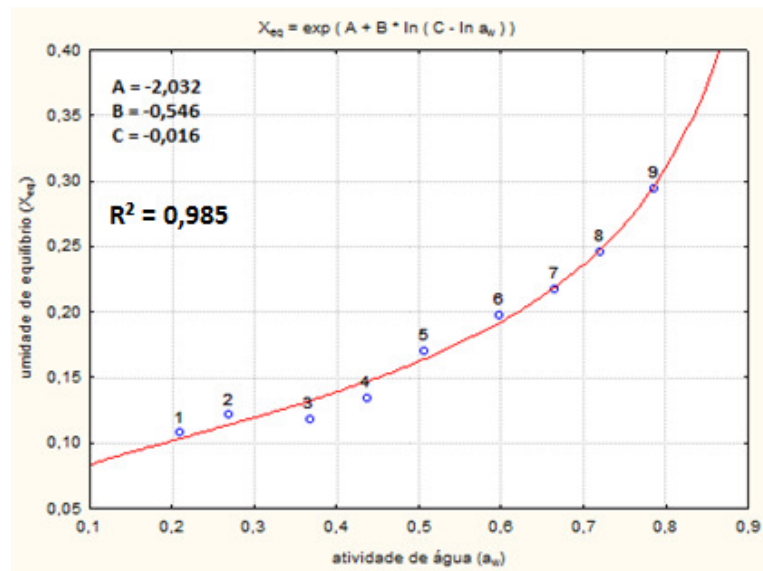
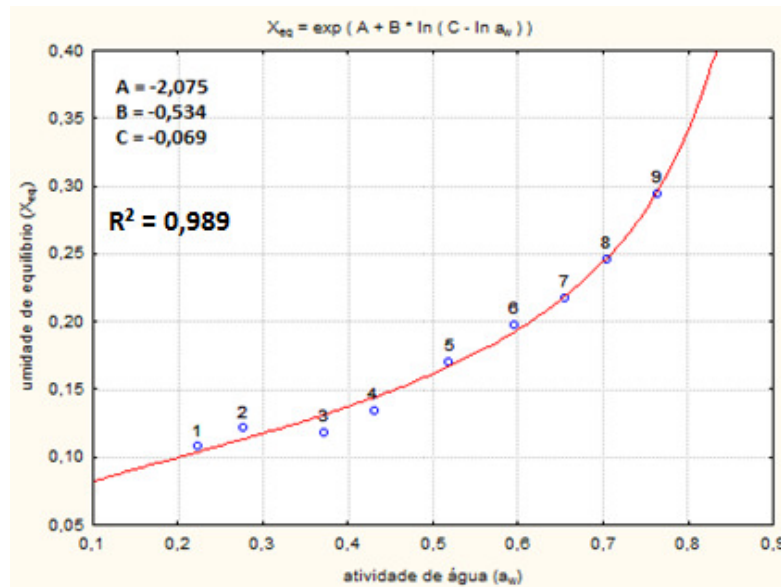


Figura 11: Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 25 °C.





**Figura 12:** Modelo de Chirife ajustado aos dados experimentais de 40° C.

Os valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ) obtidos a 25 °C foram 0,071 (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>) pelo modelo de BET e 0,079 (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>) pelo modelo de GAB. Estes valores são compatíveis com os encontrados por Chirife e Iglesias (1978) e Yanniotis (1994), que reportaram teores de umidade de monocamada médios de 0,0736 (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>) para alimentos ricos em amido na temperatura de 30 °C através do modelo de BET. Este parâmetro é importante para prever as condições de armazenamento e deterioração de alimentos, uma vez que indica a quantidade de água fortemente adsorvida aos sítios específicos na superfície do produto, fornecendo o conteúdo de água no qual se tem a estabilidade máxima de um produto desidratado (Mujumdar, 1995; Silva, 2011; Spada, 2011). Em valores abaixo de  $X_m$ , a taxa das reações de deterioração, exceto a oxidação de lipídeos, é mínima (Goula *et al.*, 2008).

Através da análise do modelo de GAB é possível comprovar que as isotermas encontradas correspondem ao tipo II, visto que os valores da constante C foram maiores do que 10 e que os valores de k permaneceram na faixa entre 0 e 1 (Blahovec, 2004).

### 4.3 Determinação teórica do calor isostérico de sorção

O calor isostérico de sorção,  $\Delta h$  (J.mol<sup>-1</sup>), foi determinado através da equação de Clausius Clapeyron, equação 4.1.

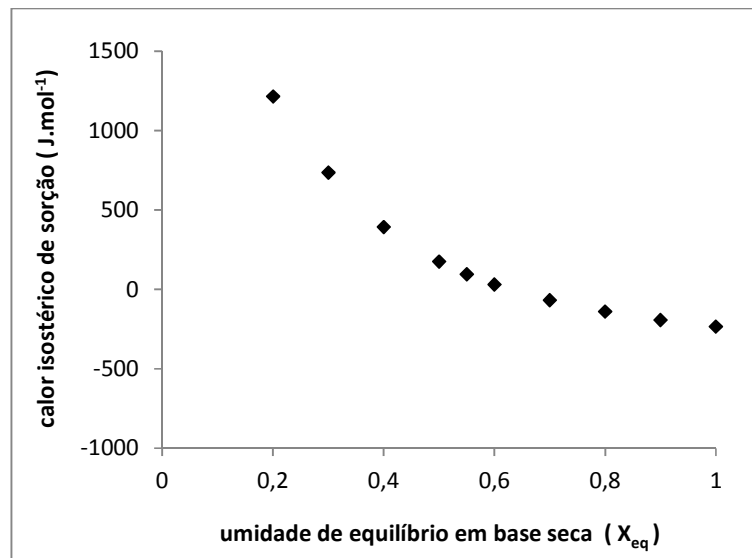
$$\Delta h = -R \left[ \frac{\partial \ln(aw)}{\partial (1/T)} \right]_x \quad (4.1)$$

Linearizando a equação 4.1, obtém-se a equação 4.2:

$$\ln(aw)_x = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta h}{R.T} \quad (4.2)$$

onde R representa a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T é a temperatura absoluta (K),  $a_w$  é a atividade de água e X a umidade de equilíbrio ( $\text{g água.g sólidos secos}^{-1}$ ). Através da análise de regressão linear obtém-se o coeficiente angular da curva ( $\ln a_w$  versus  $\frac{1}{T}$ ), representado por  $\frac{\Delta h}{R}$ . Para a construção desses gráficos utilizou-se os valores de umidade de equilíbrio preditos pelo modelo matemático de Chirife, que foi considerado o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

O gráfico obtido para o calor isostérico de sorção pode ser visualizado na Figura 13:



**Figura 13:** Calor isostérico de sorção de farinha de jabuticaba.

O comportamento da curva está compatível com o esperado: quanto maior o teor de umidade das amostras, menores serão os valores de calor isostérico de sorção. Varghese, Radhakrishna e Bawa, 2012, Spada *et al.* (2013) e Maleki Majd *et al.* (2013) reportaram curvas similares para suco de uva em pó, amido de pinhão e sementes de uva, respectivamente. Esse comportamento é explicado por Shivhare *et al.*, 2004, visto que em baixos teores de umidade ocorre uma forte interação entre o produto e a água presente nele, sendo necessário elevado valor de energia para retirar a água contida na amostra. Esta propriedade pode ser utilizada para estimar o requerimento de energia do processo de desidratação do alimento até seu valor de umidade da monocamada ou para obtenção de uma determinada umidade final desejada.

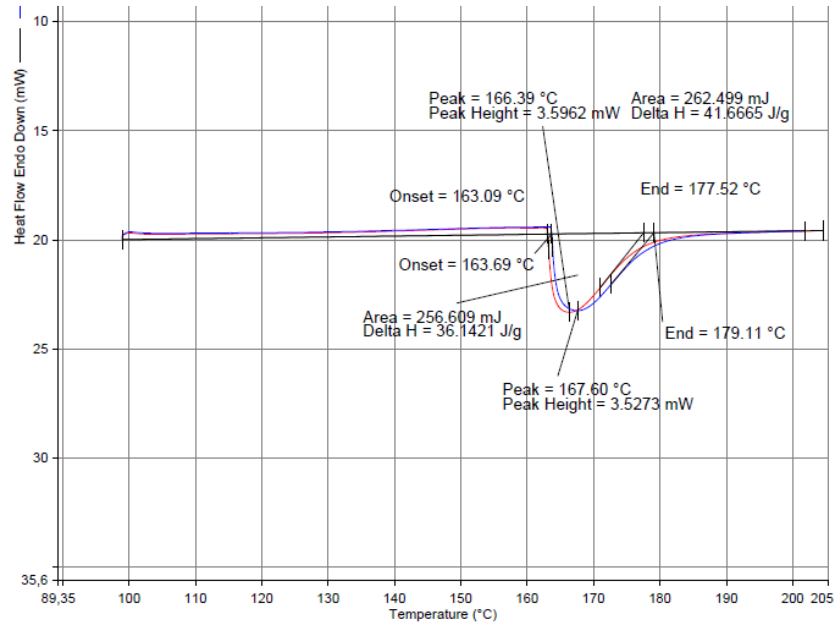
#### 4.4 Predição teórica de isotermas de sorção em diferentes temperaturas

Staudt *et al.* (2013) propuseram uma nova metodologia para a predição de isotermas de sorção em diferentes temperaturas. A grande vantagem desse novo método é que ele possibilita a predição de isotermas de sorção em várias temperaturas utilizando somente os dados de atividade de água e umidade de equilíbrio de uma única temperatura e o calor de sorção isostérico de uma amostra com o seu respectivo conteúdo de umidade. Esta metodologia inovadora demanda muito menos dados experimentais, e, conseqüentemente, menor tempo, quando comparada ao método convencional ou ao método utilizado no presente trabalho para obtenção de isotermas de sorção em diferentes temperaturas.

Para esta predição, o modelo matemático de GAB é utilizado juntamente com a equação de Clausius-Clapeyron para estimação das curvas. O cálculo das constantes do modelo de GAB foi realizada utilizando simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*). O EMSO é um software livre para utilização acadêmica e com diversas aplicações, citando-se a engenharia de reações químicas (Rodrigues, Soares e Secchi, 2010), modelagem de extração (Sartor *et al.*, 2011) e processos biológicos (Faccin *et al.*, 2012).

Esta metodologia já foi testada com diferentes produtos alimentícios e as curvas preditas foram compatíveis com os dados experimentais encontrados na literatura, comprovando o elevado potencial desta nova abordagem (Staudt *et al.*, 2013).

Visando à obtenção de um parâmetro de comparação para a exatidão dos resultados experimentais obtidos para farinha de jabuticaba nas temperaturas de 10 °C e 40 °C, realizou-se a análise preditiva das curvas proposta por Staudt *et al.* (2013) para estas mesmas temperaturas. A isoterma utilizada como base de cálculo foi àquela determinada na temperatura de 25 °C. O calor isostérico de sorção foi estimado através do equipamento DSC (calorimetria diferencial de varredura) utilizando-se o método descrito por Mulet *et al.* (1999). O valor encontrado para uma amostra de farinha de jabuticaba com umidade de 0,1549 (g água . g sólidos secos<sup>-1</sup>) foi de 4520 (J . mol<sup>-1</sup>). Para obtenção deste valor, foi realizada a média de duas replicatas e a conversão do valor fornecido pelo equipamento, cuja unidade é J . grama<sup>-1</sup>. Esta conversão foi necessária, visto que o método proposto por Staudt *et al.* (2013) requer que a variável de entrada calor de sorção seja reportada em J.mol<sup>-1</sup>. O termograma obtido através de calorimetria diferencial de varredura está apresentado na Figura 14.



**Figura 14:** Termograma obtido a partir de calorimetria diferencial de varredura para farinha de jabuticaba.

Vale ressaltar que não foram encontradas na literatura referências suficientes que possibilitassem o completo entendimento da determinação desta propriedade através do DSC e, por isso, sugere-se que seja realizado um estudo mais aprofundado para determinação da melhor taxa de aquecimento e do melhor intervalo de temperatura necessários para determinação dessa propriedade no equipamento citado.

As curvas preditas através do *software* EMSO para as temperaturas de 10 °C e 40 °C são apresentadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente, juntamente com os dados experimentais obtidos, para que a qualidade do ajuste possa ser visualizada. As curvas preditas apresentaram erro relativo médio de 11,42 % e 15,03 % em relação aos resultados experimentais para as temperaturas de 10 °C e 40 °C, respectivamente.

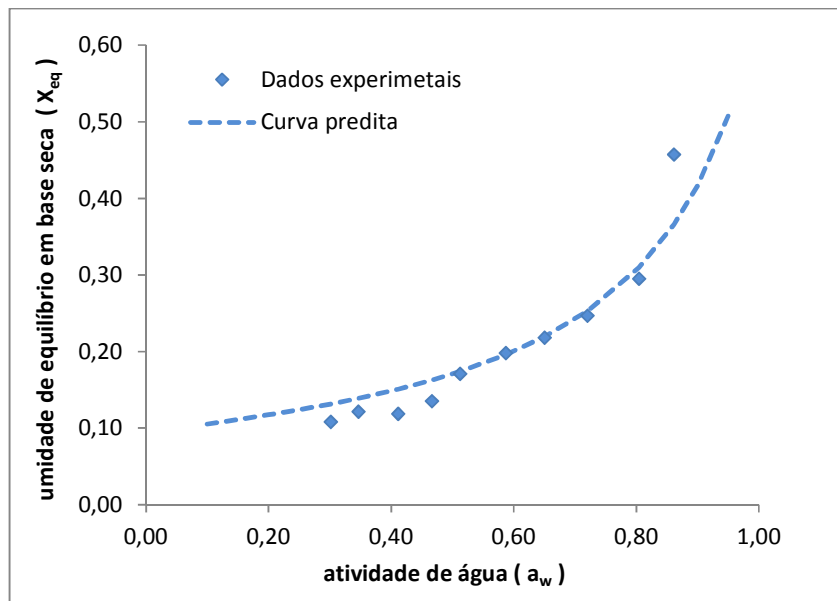


Figura 15: Ajuste dos dados experimentais para a temperatura de 10 °C.

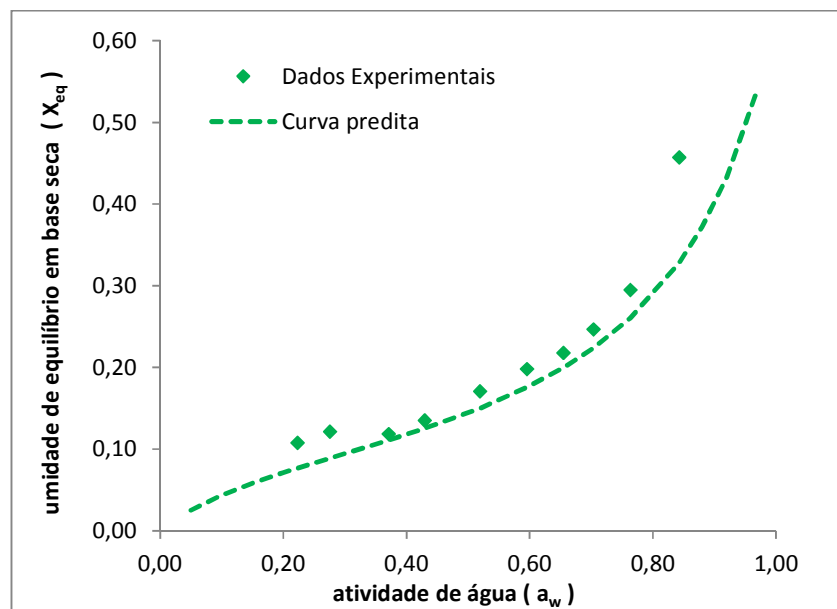


Figura 16: Ajuste dos dados experimentais para a temperatura de 40 °C.

Mesmo com as incertezas relacionadas à determinação do calor isostérico de sorção e aos dados experimentais referentes às temperaturas de 10 °C e 40 °C foi observada uma boa correlação das curvas preditas com os dados experimentais e com as curvas obtidas através da modelagem matemática no *software Statistica*. Esta mesma comparação foi realizada para o ajuste de isoterms de sorção de couve-flor, apresentando erro relativo médio de 11,54 %, e para polpa de tomate, com erro relativo médio de 8,50 % (Staudt *et al.*, 2013).

## 5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este estudo apresentou as isotermas de sorção de farinha de jabuticaba para as temperaturas de 10 °C, 25 °C e 40 °C. Os perfis das curvas obtidas foram predominantemente do tipo sigmoide, característico das isotermas do Tipo II. Verificou-se que as isotermas nas diferentes temperaturas estudadas nem sempre apresentaram separação consistente ao longo de toda a curva, indicando fraca influência da temperatura nesta propriedade.

Os dados experimentais foram ajustados para diversos modelos matemáticos, sendo o modelo de Chirife o que melhor os representou, apresentando erro relativo médio de 4,29 % para as três temperaturas. Os valores de umidade de monocamada ( $X_m$ ) obtidos a 25 °C foram 0,071 (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>) pelo modelo de BET e 0,079 (g água.g sólidos secos<sup>-1</sup>) pelo modelo de GAB.

A análise preditiva proposta pelo trabalho de Staudt *et al.* (2013) foi aplicada para as temperaturas de 10 °C e 40 °C e apresentou boa correlação das curvas preditas com os dados experimentais, com erro relativo médio entre as duas de 11,42 % e 15,03 %, respectivamente.

Para trabalhos futuros, sugere-se a obtenção das isotermas de sorção através do modelo convencional, como parâmetro de comparação real para a exatidão das curvas obtidas neste estudo. Além disso, sugere-se que as amostras sejam previamente ambientadas na temperatura de leitura de atividade de água no equipamento higrométrico.

## 6 Referências

AGUIRRE-CRUZ, A. et al. Moisture adsorption behavior of banana flours (*Musa paradisiaca*) unmodified and modified by acid-treatment. **Starch/Starke**, v. 62, n. 12, p. 658-666, // 2010.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA. Santa Cruz do Sul: Gazeta. 2012. 132 p.

AOAC. **Official methods of analysis**. 8 ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 2005.

ASCHERI, D. P. R. et al. Effect of extrusion on the water adsorption of pre-gelatinized flours from rice and jaboticaba bagasse. v. 26, n. 2, p. 325-335, // 2006.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; DE CARVALHO, C. W. P. Characterization of Jaboticaba bagasse flour and functional properties of extrudates. v. 26, n. 4, p. 897-905, // 2006.

AYARANCE, E; AYARANCE, G; DOGANTAN, Z. Moisture sorption isotherms of dried apricot, figs, and raisins at 20 °C and 30 °C. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 1591-1593, // 1990.

BAKER, C. G. J. **Industrial Drying of Foods**. Chapman & Hall, Blackie Academic and Professional, 309 p., // 1997.

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

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 489-495, // 2004.

BOTELHO, L.; CONCEIÇÃO, A.; CARVALHO, V. D. Caracterização de fibras alimentares da casca e cilindro central do abacaxi 'smooth cayenne'. **Ciência agrotécnica, Lavras**, p. 362-367, // 2002.

BRASIL, Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos CNNPA. Resolução CNNPA nº 12 de julho 1978. Brasília, 1978.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, // 1938.

BUSTAMANTE, M. A. et al. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 372-380, // 2008.

CASSINI, A. S. **Análise das Características de Secagem da Proteína de Soja Texturizada**. 2004. 136 p. (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D. F.; NOREÑA, C. P. Z. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 1, p. 194-199, // 2006.

CASTILLO, M.D. et al. Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 1, p. 343-348, // 2003.

CHIRIFE, J. e IGLESIAS H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I - A review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 13, p. 159-174, // 1978.

CHISTÉ, R. C. et al. Sorption isotherms of tapioca flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 870-874, // 2012.

CHUNG, D.S. e PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, p. 549-551, //1967.

CLADERA-OLIVERA, F. et al. Modeling water adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) flour and thermodynamic analysis of the adsorption process. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, n. 3, p. 826-843, // 2011.

COSTA, J. M. C. D.; MEDEIROS, M. D. F. D. D.; MATA, A. L. M. L. D. Isotermas de adsorção de pós de beterraba (*Beta vulgaris* L.), abóbora (*Cucurbita moschata*) e



cenoura (*Daucus carota*) obtidos pelo processo de secagem em leito de jorro: estudo comparativo. **Revista Ciência Agronômica**, v.34, p. 5-9, // 2003.

DA SILVA, P. H. A. et al. Evaluation of the chemical composition of wine produced from jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*). **Avaliação da composição química de fermentados alcoólicos de jaboticaba (Myrciaria jaboticaba)**, v. 31, n. 3, p. 595-600, // 2008.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4 ed., Artmed, Porto Alegre, 900 p., // 2010

D'ARCY, R.L e WATT, I.C. Analysis of sorption isotherms of nonhomogeneous sorbents. **Transaction Faraday Society**, v. 66, p. 1236-1240, // 1970.

DE LIMA, A. J. B. et al. Chemical characterization of the jaboticaba fruits (*Myrciaria cauliflora* Berg) and their fractions. v. 58, n. 4, p. 416-421, // 2008.

DEMARCHI, S. M. et al. Sorption characteristics of rosehip, apple and tomato pulp formulations as determined by gravimetric and hygrometric methods. **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 21-26, // 2013.

DESSIMONI-PINTO, N. A. V. et al. Jaboticaba peel for jelly preparation: An alternative technology. **Aproveitamento tecnológico da casca de jaboticaba para elaboração de geléia**, v. 31, n. 4, p. 864-869, // 2011.

ERBAŞ, M.; ERTUGAY, M. F.; CERTEL, M. Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 2, p. 191-198, // 2005.

FACCIN, D. J. L. et al. Modeling P(3HB) production by *Bacillus megaterium*. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 3, p. 325-333, // 2012.

FASINA, O. O.; SOKHANSANJ, S. Equilibrium Moisture Relations and Heat of Sorption of Alfalfa Pellets. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 56, n. 1, p. 51-63, // 1993.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2. ed., Artmed. Porto Alegre, 602 p., // 2006.

FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2012. Disponível em:

[http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert\\_paper/How\\_to\\_Feed\\_the\\_World\\_in\\_2050.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf). Acesso em: 01/05/2013.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3. ed., Prentice Hall, 921 p., // 1993.

GOULA, A. M. et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73-83, // 2008.

GÁLVEZ, A. V.; ARAVENA, E. L.; MONDACA, R. L. Adsorption isotherms for corn (*Zea mays* L.) flour. **Isotermas de adsorción en harina de maíz (Zea mays L.)**, v. 26, n. 4, p. 821-827, // 2006.

HALSEY, G. Physical desorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemistry and Physics**, v. 16, n.10, p. 931-937, // 1948.

HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agriculture Engineering**, v. 33, p. 29-32, // 1952.

INTERNATIONAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT GROUP. Fruits Waste Utilisations. 2012. Disponível em:  
[http://www.itdg.org/docs/technical\\_information\\_service/fruit\\_waste\\_utilisation.pdf#search=%22wastes%20fruits%22](http://www.itdg.org/docs/technical_information_service/fruit_waste_utilisation.pdf#search=%22wastes%20fruits%22). Acesso em: 10/05/2013

JIN PARK, K.; VOHNIKOVA, Z.; PEDRO REIS BROD, F. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 51, n. 3, p. 193-199, // 2002.

KONG, J. M. et al. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 64, n. 5, p. 923-933, // 2003.

KRINSKY, N. I. **The antioxidant and biological properties of the carotenoids**. v.854: p. 443-447, // 1998.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations part I: Fruit, vegetable and meat products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 111-117, // 1985.

MAGALLHÃES, M. M.; BARROS, R. S.; FINGER, F. L. Changes in structural carbohydrates in developing fruit of *Myrciaria jaboticaba*. **Scientia Horticulturae**, v. 66, n. 1-2, p. 17-22, // 1996.

MALEKI MAJD, K. et al. Thermodynamic of water sorption of grape seed: temperature effect of sorption isotherms and thermodynamic characteristics. **Food Biophysics**, v. 8, n. 1, p. 1-11, // 2013.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, // 2003.

MCLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 35, n. 3, p. 267-280, // 1998.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 157-165, // 2003.

MEDEIROS, M. L. et al. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 4, p. 402-406, // 2006.

MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 44, n. 4, p. 205-211, // 2000.

MOREIRA, R. et al. Water Adsorption Isotherms of Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 1077-1082, // 2012.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 2 ed., v. 1, Marcel Dekker Inc., 742 p., // 1995.

MULET, A. et al. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64, n. 1, p. 64-68, // 1999.

OLIVEIRA, A. L. D. et al. Caracterização tecnológica de jabuticabas Sabará provenientes de diferentes regiões de cultivo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 25, p. 397-400, // 2003.

PELEG, M. Assessment of a semi empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 16, n. 1, p. 21-37, // 1993.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, n. 7, p. 933-956, // 1996.

RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Teaching chemical reaction engineering using EMSO simulator. **Computer Applications in Engineering Education**, v. 18, n. 4, p. 607-618, // 2010.

SANDOVAL, A. J.; BARREIRO, J. A. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). **Journal of Food Engineering**, v. 51, n. 2, p. 119-123, // 2002.

SARTOR, R. B. et al. Dynamic simulation of rosemary essential oil extraction in an industrial steam distillation unit. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3955-3959, // 2011.

SHIVHARE, U. S. et al. Moisture adsorption isotherms for mushroom. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 133-137, // 2004.

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

SILVA, P. I. **Otimização da Extração e Microencapsulamento de Polifenóis e Antocianinas de Jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba*)**. 2011. 173 p. (Doutorado). Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.

SPADA, J. C. **Uso do amido de pinhão como agente encapsulante**. 2011. 165 p. (Mestrado). Departamento do Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SPADA, J. C. et al. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 1, p. 64-69, // 2013.

SPEISS, W. E. L. e WOLF, W. F. The result of the cost 90 project on water activity **Physical Properties of Foods**, p. 65-91, // 1987.

STAUDT, P. B. et al. A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures: Extension to the GAB model. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 3, p. 247-255, // 2013.

SÁNCHEZ, E. S. et al. Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat of desorption for potato. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 74, n. 1, p. 57-63, // 1997.

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

VAN'T VEER, P. et al. Fruits and vegetables in the prevention of cancer and cardiovascular disease. **Public Health Nutrition**, v. 3, n. 1, p. 103-107, // 2000.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods, theory and relevance. In: D. Simatos & J.L. Multon (Eds), *Properties of water in foods*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p. 119-135, // 1985.

VARGHESE, K. S.; RADHAKRISHNA, K.; BAWA, A. S. Moisture sorption characteristics of freeze dried whey-grape beverage mix. **Journal of Food Science and Technology**, p. 1-7, // 2012.

VASCO, C.; RUALES, J.; KAMAL-ELDIN, A. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. **Food Chemistry**, v. 111, n. 4, p. 816-823, // 2008.

VILLA-VÉLEZ, H. A. et al. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 1, // 2012.

WILBANK, M. V.; CHALFUN, N. N. J.; ANDERSEN, O. O. The jaboticaba in Brazil. **Proceedings of the Americans Society for Hoticutural Science, Alexandria**, v. 27 A, p. 57-69 // 1983.

YANNIOTIS, S. A new method for interpolating and extrapolating water activity data. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 1, p. 81-96, // 1994.