

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da cinética de secagem, curvas de  
sorção e predição de propriedades  
termodinâmicas da proteína texturizada de soja**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Emmanuelle de Almeida Marcinkowski

**Porto Alegre**

**2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da cinética de secagem, curvas de  
sorção e predição de propriedades  
termodinâmicas da proteína texturizada de soja**

Emmanuelle de Almeida Marcinkowski

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte

**Orientadores:**

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lígia Damasceno Ferreira Marczak**

**Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Noreña**

**Porto Alegre**

**2006**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja*, elaborada por Emmanuelle de Almeida Marcinkowski, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Isabel Cristina Tessaro

---

Profa. Dra. Marla Azário Lansarim

---

Profa. Dra. Rosane Rech

## Agradecimentos

Aos meus professores Ligia e Caciano, pela orientação, incentivo, apoio, confiança e boa vontade dispensados ao longo deste trabalho.

Às minhas colegas de mestrado Jaqui, Florencia, Letícia e Marina, pelo apoio que me deram, pelo companheirismo de estudo e pelos agradáveis dias de UFRGS que passamos juntas.

Aos colegas da The Solae Company, com quem convivi durante o período de realização dos experimentos, pela força que me deram e pelas divertidas tardes que passamos em Esteio.

Aos meus pais, Maria e Jair, que sempre acreditaram e apostaram em mim e que me incentivaram há muito tempo a cursar o mestrado.

Ao meu namorado François, que esteve ao meu lado durante esses longos anos de estudo.

Por fim, agradeço, à UFRGS, CAPES e The Solae Company, por oferecerem todas as condições necessárias para a realização deste trabalho.

## Resumo

A utilização de proteína texturizada de soja (PTS) como ingrediente em alimentos visa substituir ou complementar outros tipos de proteínas de maior custo, melhorar as características do produto final, aumentar o valor nutricional e reduzir custos de produção. Embora a sua utilização seja cada vez mais comum, poucos trabalhos a respeito de PTS foram realizados. Dessa forma, torna-se importante a realização de estudos que apresentem informações que sejam relevantes para o armazenamento e processamento desse produto. O presente trabalho objetiva: (i) estudar os efeitos da variação de parâmetros de secagem (temperatura e velocidade do ar e altura de produto) no comportamento de duas PTS; (ii) determinar as isotermas de sorção e, a partir das equações de sorção obtidas, calcular as principais propriedades termodinâmicas do produto; (iii) determinar a temperatura de transição vítrea do produto. Foram estudados dois tipos de PTS, que diferem quanto à forma e tamanho, tendo a PTS I forma de *flake* e PTS II forma de *chunks*. Foram determinadas as isotermas de sorção estáticas nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C, utilizando valores de atividade de água entre 0,10 e 0,85. Quatorze modelos foram ajustados aos dados experimentais. Houve aumento da umidade de equilíbrio com o decréscimo da temperatura para os dois produtos. Os modelos de GAB e Peleg apresentaram os melhores resultados no ajuste dos dados de sorção de PTS I e PTS II, respectivamente. As isotermas dinâmicas foram estudadas nas umidades relativas (UR) de 43, 70 e 97% a 20 e 30°C, através do monitoramento da umidade ao longo do tempo. Observou-se que a adsorção de água por parte do produto ocorre principalmente nos primeiros dez dias para os dois produtos. Foram calculadas as propriedades termodinâmicas: entalpia diferencial, entropia diferencial e energia livre de Gibbs, a partir dos modelos de isoterma de sorção estática. A entalpia e entropia diferenciais aumentaram exponencialmente com o decréscimo da umidade de PTS I e PTS II, satisfazendo, inclusive, a teoria compensatória. A energia livre de Gibbs apontou que a sorção de água é um processo favorável para PTS I e não espontâneo para PTS II. Na secagem, foram avaliadas as curvas de secagem em diferentes condições de temperatura (90 a 130°C) e velocidade (70 a 150 cm/s) do ar de secagem e altura da camada de produto (4 a 8 cm para PTS I e 3 a 9 para PTS II) no interior do secador. Foi observado que apenas a velocidade do ar não influencia o tempo total de secagem de PTS II, sendo que todos os fatores têm influência sobre o comportamento de secagem de PTS I. Três modelos de secagem foram ajustados, sendo o modelo de Page o que melhor ajustou os dados experimentais dos dois produtos. A análise de transição vítrea foi realizada para PTS I pelo método DSC (Differential Scanning Calorimetry), mas não foi possível determinar a curva de transição vítrea da PTS. Os resultados obtidos servem como um ensaio preliminar para futuros trabalhos na área. CAPES e The Solae Company apóiam este trabalho.

## Abstract

Textured soy protein (TSP) is used as food ingredient in order to substitute or complement high cost proteins, improving final product characteristics, increasing nutritional value and reducing production costs. Although TSP has been used ordinarily, few papers about it are available in the literature and it is important to carry out studies that show relevant information about storing and processing of this product. The aim of this work is (i) to study the variation effects of drying process parameters (temperature and velocity of the drying air and height of product) on the behavior of two different types of TSP; (ii) to obtain the sorption isotherm and calculate some thermodynamic properties of the product; (iii) to obtain the glass transition temperature of the product. Two commercial types of TSP have been studied, which difference is the shape and size of the particle. TSP I is a flake and TSP II is a chunk. Static sorption isotherms were determined on 10, 20, 30 and 40°C, within a range of 0,10 to 0,85 water activity. Fourteen well-known isotherm sorption's models were applied to identify the one which fits experimental data better. Generally, the moisture content of both products are higher at higher RH and lower temperature. GAB e Peleg model was considered the best for fitting PTS I and PTS II data respectively. Dynamic EMC were determined at 20 and 30°C and 43, 70 and 97% of relative humidity (RH). Generally, moisture adsorption take place in the first ten days of study for both products. Thermodynamic properties, such as differential enthalpy, differential entropy and Gibbs free energy, were evaluated from static sorption isotherm's best model. Differential enthalpy and entropy raised exponentially as moisture content decreased, for PTS I and PTS II, satisfying compensation theory. Gibbs free energy states that sorption is a spontaneous process for TSP I and non-spontaneous for TSP II. Drying experiment evaluate different conditions of drying air temperature (90 to 130°C) and velocity (70 to 150 cm/s) and height of product (4 to 8 cm for TSP I and 3 to 9 cm for TSP II) on the dryer cabinet. It was observed that only air velocity didn't show influence on TSP II drying total time, but other factors influence drying behavior of TSP II. Three drying models were fitted, but Page's model had the best result. Glass transition analyses were done for PTS I by DSC, but it wasn't possible to determine glass temperature. Results can be used as a preliminary study to another project. CAPES and The Solae Company support this project.

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1 – Introdução .....</b>	<b>13</b>
1.1 Motivação do trabalho .....	14
1.2 Estrutura da Tese .....	15
1.3 Objetivos .....	15
<b>CAPÍTULO 2 - Fundamentos teóricos .....</b>	<b>17</b>
2.1 Proteína texturizada de soja .....	17
2.1.1 Matéria-prima: soja .....	18
2.1.2 Processo produtivo .....	19
2.2 Propriedades termodinâmicas .....	20
2.2.1 Entalpia diferencial - $q_s$ .....	21
2.2.2 Entropia diferencial - $S_d$ .....	21
2.2.3 Temperatura iso-cinética - $T_\beta$ .....	22
2.2.4 Energia Livre de Gibbs - $\Delta G$ .....	22
2.2.5 Teoria da compensação entalpia-entropia .....	22
2.3 A água nos alimentos .....	24
2.3.1 Umidade .....	24
2.3.2 Atividade de água .....	25
2.3.3 Deterioração do alimento em função da atividade de água .....	26
2.4 Isotermas de sorção .....	28
2.4.1 Procedimento experimental para determinação das isotermas de sorção .....	30
2.4.2 Modelos de isotermas de sorção .....	31
2.5 Secagem .....	32
2.5.1 Taxa de secagem .....	35
2.5.2 Modelos de secagem .....	36
2.6 Transição vítrea de alimentos .....	37
2.6.1 Determinação de temperatura de transição vítrea .....	39
<b>CAPÍTULO 3 - Revisão bibliográfica .....</b>	<b>40</b>
3.1 Isotermas de sorção .....	40
3.1.1 Metodologia de determinação de isotermas de sorção .....	40
3.1.2 Isotermas de sorção de alimentos .....	41
3.2 Propriedades termodinâmicas .....	44
3.2.1 Entalpia diferencial .....	44
3.2.2 Entropia diferencial .....	45
3.3 Secagem .....	46
<b>CAPÍTULO 4 - Material e métodos .....</b>	<b>48</b>
4.1 Matéria-prima .....	48
4.1.1 Isoterma de sorção .....	49
4.1.2 Secagem .....	49
4.2 Metodologia .....	50

4.2.1	Análise de composição centesimal .....	50
4.2.2	Isotermas de sorção .....	50
4.2.3	Secagem .....	53
4.3	Propriedades termodinâmicas .....	56
4.3.1	Entalpia diferencial ( $q_s$ ) e entropia diferencial ( $S_d$ ).....	57
4.3.2	Energia livre de Gibbs - $\Delta G$ .....	57
4.3.3	Temperatura iso-cinética - $T_\beta$ .....	57
4.4	Temperatura de transição vítrea .....	57
<b>CAPÍTULO 5 – Resultados .....</b>		<b>59</b>
5.1	Matéria-prima .....	59
5.2	Isotermas de sorção .....	60
5.2.1	Isotermas de sorção estáticas .....	61
5.2.2	Isotermas de sorção dinâmicas .....	73
5.3	Secagem .....	76
5.3.1	Umidade de equilíbrio .....	76
5.3.2	Curvas de secagem .....	77
5.3.3	Influência dos parâmetros de secagem .....	79
5.3.4	Ajuste de modelos de secagem .....	84
5.4	Propriedades termodinâmicas .....	90
5.4.1	Entalpia diferencial - $q_s$ .....	90
5.4.2	Entropia diferencial - $S_d$ .....	91
5.4.3	Teoria compensatória e temperatura iso-cinética - $T_\beta$ .....	92
5.4.4	Energia livre de Gibbs - $\Delta G$ .....	94
5.5	Transição vítrea para PTS I .....	95
<b>CAPÍTULO 6 – Conclusões .....</b>		<b>98</b>
6.1	Isotermas de sorção .....	98
6.2	Propriedades termodinâmicas .....	99
6.3	Secagem .....	100
6.4	Transição vítrea .....	101
6.5	Sugestões de trabalhos futuros .....	101
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>102</b>
<b>Apêndice A - Comparação de médias .....</b>		<b>107</b>
<b>Apêndice B - Resultados de Isotermas de Sorção .....</b>		<b>109</b>
<b>Apêndice C - Resultados de Secagem .....</b>		<b>114</b>
<b>Apêndice D - Resultados de Propriedades Termodinâmicas .....</b>		<b>125</b>



## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Efeito da atividade de água na degradação microbiológica, química e enzimática dos alimentos.....	27
<b>Figura 2.2:</b> Isoterma de adsorção e dessorção típica de alimentos .....	29
<b>Figura 2.3:</b> Distribuição da umidade em (a) sólido não poroso e (b) sólido poroso .....	34
<b>Figura 2.4:</b> (a) Teor de umidade em função do tempo em uma curva de secagem típica em condições constantes de secagem, (b) Curva de velocidade de secagem em função do teor de umidade .....	35
<b>Figura 2.5:</b> Termograma típico de açúcar liofilizado .....	39
<b>Figura 4.1:</b> Tipos de proteína texturizada de soja estudadas (a) PTS I e (b) PTS II .....	49
<b>Figura 4.2:</b> (a) Representação esquemática e (b) Foto dos frascos utilizados nos experimentos para determinação das isotermas de sorção .....	51
<b>Figura 4.3:</b> Foto do secador piloto utilizado no experimento de secagem....	54
<b>Figura 4.4:</b> Representação do secador piloto utilizado no experimento de secagem .....	54
<b>Figura 5.1:</b> Umidade de equilíbrio e desvio padrão para cada ponto experimental para isoterma de sorção estática de PTS I .....	61
<b>Figura 5.2:</b> Umidade de equilíbrio e desvio padrão para cada ponto experimental para isoterma de sorção estática de PTS II .....	62
<b>Figura 5.3:</b> Distribuição do resíduo para PTS I, modelo de (a) BET, (b) Caurie, (c) Chung Pfof, (d) Halsey, (e) Henderson, (f) Iglesias e Chirife, (g) Kuhn, (h) Oswin, (i) Smith, (j) Ferro Fontán, (l) G.A.B., (m) Peleg, (n) Halsey Modificado e (o) Henderson Modificado .....	67
<b>Figura 5.4:</b> Distribuição do resíduo para PTS II, modelo de (a) BET, (b) Caurie, (c) Chung Pfof, (d) Halsey, (e) Henderson, (f) Iglesias e Chirife, (g) Kuhn, (h) Oswin, (i) Smith, (j) Ferro Fontán, (l) G.A.B., (m) Peleg, (n) Halsey Modificado e (o) Henderson Modificado .....	68
<b>Figura 5.5:</b> Dados experimentais e modelo de GAB ajustado - isoterma de sorção de PTS I .....	69
<b>Figura 5.6:</b> Dados experimentais e modelo de Peleg ajustado - isoterma de sorção de PTS II .....	70
<b>Figura 5.7:</b> Intervalo de $a_w$ para ajuste do modelo de BET para PTS I à 10°C (a), 20°C (b), 30°C (c) e 40°C (d) .....	72
<b>Figura 5.8:</b> Intervalo de $a_w$ para ajuste do modelo de BET para PTS II à 10°C (a), 20°C (b), 30°C (c) e 40°C (d) .....	72
<b>Figura 5.9:</b> Isotermas de sorção dinâmicas de PTS I a 43%, 70% e 97% de UR e a 20°C (vermelho) e 30°C (azul) .....	74
<b>Figura 5.10:</b> Isotermas de sorção dinâmicas de PTS II a 43%, 70% e 97% de UR e a 20°C (vermelho) e 30°C (azul) .....	74

<b>Figura 5.11:</b> Dados de secagem de PTS I (vermelho) e PTS II (azul) em todos os tratamentos – umidade adimensional em função do tempo (s) .....	77
<b>Figura 5.12:</b> Velocidade de secagem de PTS I (vermelho) e PTS II (azul) em todos os tratamentos em função da umidade adimensional .....	79
<b>Figura 5.13:</b> Influência da temperatura do ar de secagem no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 100 cm/s e 6 cm .....	81
<b>Figura 5.14:</b> Influência da velocidade do ar de secagem no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 110°C e 6 cm .....	82
<b>Figura 5.15:</b> Influência da altura de produto no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 100 cm/s e 110°C .....	83
<b>Figura 5.16:</b> Valores experimentais e valores preditos pelos modelos (a) exponencial, (b) Page e (c) logarítmico para PTS I .....	86
<b>Figura 5.17:</b> Valores experimentais e valores preditos pelos modelos (a) exponencial, (b) Page e (c) logarítmico para PTS II .....	87
<b>Figura 5.18:</b> Entalpia diferencial versus umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II .....	90
<b>Figura 5.19:</b> Entropia diferencial versus umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II .....	92
<b>Figura 5.20:</b> Entalpia diferencial versus da entropia diferencial para PTS I (a) e PTS II (b) .....	93
<b>Figura 5.21:</b> Termograma DSC de PTS I ( $a_w$ 0,630 à 25°C) – rampa de 10°C/min .....	95
<b>Figura 5.22:</b> Termograma DSC de PTS I ( $a_w$ 0,900 à 25°C) – rampa de 10°C/min.....	96

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Modelos de isotermas de sorção.....	32
<b>Tabela 4.1:</b> Umidade relativa de soluções aquosas saturadas nas temperaturas estudadas .....	51
<b>Tabela 4.2:</b> Condições de estudo das isotermas de sorção dinâmicas .....	53
<b>Tabela 4.3:</b> Condições experimentais (T, UR e t) das isotermas dinâmicas .....	53
<b>Tabela 4.4:</b> Fatores e níveis avaliados no experimento de secagem .....	55
<b>Tabela 4.5:</b> Planejamento experimental de secagem para PTS I e PTS II .....	56
<b>Tabela 5.1:</b> Composição (g/100g matéria seca) das PTS estudadas.....	59
<b>Tabela 5.2:</b> Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção estáticas de PTS I .....	63
<b>Tabela 5.3:</b> Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção estáticas de PTS II .....	65
<b>Tabela 5.4:</b> Parâmetros do modelo de BET para todo intervalo de atividade de água .....	71
<b>Tabela 5.5:</b> Umidade de monocamada (g/100g m.s.) de PTS I e PTS II calculadas pelos modelos de BET e GAB .....	73
<b>Tabela 5.6:</b> Umidade de equilíbrio (g/100g m.s.) de PTS nas temperaturas de 90, 98, 110, 122 e 130°C .....	76
<b>Tabela 5.7:</b> Valores de umidade adimensional (W) no tempo de secagem de 360s para PTS I e 1170s PTS II .....	80
<b>Tabela 5.8:</b> Valor F da análise estatística da influência dos parâmetros operacionais de secagem para PTS I e PTS II .....	80
<b>Tabela 5.9:</b> EMR de modelos de secagem para PTS I .....	85
<b>Tabela 5.10:</b> EMR de modelos de secagem para PTS II .....	85
<b>Tabela 5.11:</b> Estimação dos parâmetros do modelo de Page para PTS I e PTS II..	88
<b>Tabela 5.12:</b> Influência dos parâmetros operacionais de secagem no ajuste das constantes do modelo de Page para PTS I e PTS II .....	89
<b>Tabela 5.13:</b> Valor t e F calculado para os parâmetros da equação para as constantes do modelo de Page para PTS II .....	89
<b>Tabela 5.14:</b> Temperatura iso-cinética para PTS I e PTS II. ....	94
<b>Tabela A.1:</b> Análise estatística da composição centesimal de PTS I e PTS II .....	108
<b>Tabela B.1:</b> Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção estática .....	110
<b>Tabela B.2:</b> Opções de otimização da função <i>lsqnonlin</i> na estimação de parâmetros dos modelos de isoterma de sorção .....	111
<b>Tabela B.3:</b> Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção dinâmica a 20°C..	112
<b>Tabela B.4:</b> Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção dinâmica a 30°C..	113
<b>Tabela C.1:</b> Dados de secagem (massa vs tempo) da PTS I .....	115
<b>Tabela C.2:</b> Dados de secagem (massa vs tempo) da PTS II .....	117
<b>Tabela C.3:</b> Dados de secagem (W vs tempo) da PTS I .....	119
<b>Tabela C.4:</b> Dados de secagem (massa vs tempo) da PTS II .....	121

<b>Tabela C.5:</b> Estimção de parâmetros e EMR de modelos de secagem para PTS I – ajuste 1 .....	123
<b>Tabela C.6:</b> Estimção de parâmetros e EMR de modelos de secagem para PTS II – ajuste 1 .....	123
<b>Tabela C.7:</b> Parâmetros estimados e valor $t$ e para a equação completa dos coeficientes do modelo de Page para PTS I e PTS II .....	124
<b>Tabela D.1:</b> Dados para cálculo de propriedades termodinâmicas para PTS I .....	126
<b>Tabela D.2:</b> Dados para cálculo de propriedades termodinâmicas para PTS II .....	127

## Lista de símbolos e abreviaturas

$\gamma$	Coefficiente de atividade (adimensional)
$a_w$	atividade de água (adimensional)
b.s.	umidade em base seca (kg água/kg matéria seca)
b.u.	umidade em base úmida (kg água/kg produto)
$D_{AB}$	Difusividade mássica de A em B ( $m^2 s^{-1}$ )
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMR	Erro médio relativo (adimensional)
f	Fugacidade
G	Energia livre de Gibbs (J/mol)
h	altura de camada (m)
L	Calor latente de vaporização (J/mol)
p	Pressão parcial (bar)
PTS	Proteína texturizada de soja
$q_s$	Entalpia diferencial (J/mol)
$Q_s$	Calor total de sorção (J/mol)
R	Constante universal dos gases
$S_d$	Entropia diferencial (J/mol.k)
t	Variável temporal (s)
T	Temperatura (°C ou K)
$T_\beta$	Temperatura iso-cinética (°C ou K)
$T_g$	Temperatura de transição vítrea (°C ou K)
$T_{hm}$	Temperatura média harmônica (°C ou K)
UR	Umidade relativa (adimensional)
v	Velocidade (m/s)
W	Umidade adimensional
x	Fração molar (adimensional)
X	Umidade (kg água/kg matéria seca)
$X_0$	Umidade inicial (kg água/kg matéria seca)
$X_{eq}$	Umidade de equilíbrio (kg água/kg matéria seca)
z	Variável espacial (m)

# Capítulo 1

## Introdução

A proteína de soja é um produto nobre que vem sendo utilizado, nos últimos anos, como ingrediente nas indústrias alimentícias. O principal objetivo é substituir ou complementar outros tipos de proteínas de maior custo (carne, leite, ovo, etc.), melhorar as características organolépticas (textura, maciez, sabor, etc.) do produto final, aumentar o valor nutricional e reduzir custos de produção. Entre os derivados protéicos da soja, encontra-se a proteína texturizada (PTS), cuja principal aplicação industrial está na formulação de embutidos, hambúrgueres, empanados, entre outros, devido à semelhança na textura, na sua capacidade de hidratação e na retenção de água similares aos produtos cárneos.

A proteína texturizada de soja, segundo a legislação brasileira, é definida como o produto protéico obtido por fiação e extrusão termoplástica, a partir de uma ou mais das seguintes matérias-primas: proteína isolada de soja, proteína concentrada de soja e farinha desengordurada de soja, devendo possuir teor protéico mínimo de 50% (b.s.).

Embora a utilização de PTS seja cada vez maior, estudos e pesquisas com respeito à produção e caracterização desse produto são raros, dificultando o entendimento da sua estabilidade e comportamento durante a extrusão, secagem e armazenamento.

A estabilidade de um alimento está intimamente relacionada com a quantidade de água livre que possui este alimento, pois é ela quem se encontra disponível para a participação em diversas reações de deterioração, seja química, bioquímica, físico-química ou microbiológica. A melhor forma de expressar essa água livre é através do conceito de atividade de água, cuja dependência com o teor de umidade, a temperatura constante, está relacionada através das isotermas de sorção.

A importância da determinação das isotermas de sorção está na quantidade de informação que podem ser obtidas por este experimento, as quais podem ser utilizadas para o cálculo de propriedades termodinâmicas, para a escolha de condições de armazenamento e dados técnicos para embalagem do produto, para resolver problemas de otimização de diversas operações unitárias e balanço mássico e energético nas operações de secagem e congelamento.

A secagem, como etapa posterior à extrusão, é de fundamental importância, pois remove água do produto com a finalidade de reduzir seu teor de água a um nível aceitável, no qual o alimento atinge sua máxima estabilidade. Durante a secagem, parâmetros tais como temperatura e velocidade do ar de secagem e altura de produto podem influenciar no tempo de secagem e nas características sensoriais e nutricionais do produto final.

Alimentos que foram extrudados e secos se encontram no estado vítreo, e se caracterizam por serem crocantes, quebradiços, duros e terem boa estabilidade. Porém, se esses produtos ganham umidade ou se encontram em temperaturas muito altas, eles podem passar ao estado borrachoso, no qual se caracterizam pela perda de textura e amolecimento. Por isso, a necessidade do conhecimento da temperatura de transição vítrea, que é a temperatura no qual esses produtos passam do estado vítreo ao borrachoso, permitindo a identificação da zona de maior estabilidade físico-química. O controle do armazenamento do produto sob a faixa de temperatura ideal permite obter maior qualidade do produto, sem alteração da textura e adsorção de água.

Assim, o presente trabalho se propõe a estudar a secagem, a sorção de água e a transição vítrea de PTS.

## 1.1 Motivação do trabalho

A soja é um dos mais importantes produtos exportados pelo Brasil e sua importância econômica se traduz no fato do país ser o segundo maior produtor mundial desse grão. A produção nacional aumentou em cerca de 70% nos últimos cinco anos e a safra de 2005/2006 esteve em torno de 56 milhões de toneladas de soja.

O grão *in natura* tem preço de mercado baixo, não utiliza mão-de-obra especializada na sua plantação e não requer muito conhecimento tecnológico para sua produção. Por isso, há necessidade de agregar valor ao produto através de sua industrialização e desenvolvimento de produtos de qualidade, preço acessível, valor nutricional elevado, longo tempo de validade, entre outras características, assim como é necessário desenvolvimento tecnológico. Em geral, os trabalhos científicos que contribuem para o aprimoramento de processos industriais têm importância para o crescimento e desenvolvimento da nação.

A The Solae Company, instalada na cidade de Esteio, RS, é uma das maiores indústrias produtoras de proteína de soja no mundo. Na sua operação diária, absorve mão-de-obra qualificada, tais como engenheiros, técnicos e operadores especializados para a produção de proteína de soja (isolada, concentrada e texturizada). Tendo em vista a parceria existente entre The Solae Company e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da

UFRGS, optou-se por realizar um projeto em conjunto sobre caracterização de proteína texturizada de soja.

Dessa forma, este estudo realizado em conjunto com a empresa visa fornecer subsídios nos aspectos tecnológicos de secagem e armazenamento de PTS.

## 1.2 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em seis capítulos, conforme descritos a seguir:

No Capítulo 2, o qual é dividido em seis seções, é realizada a fundamentação teórica sobre os temas relevantes para a compreensão deste trabalho. Na primeira seção, é abordado o conceito de proteína texturizada de soja e explicado seu processo de produção. Na segunda, é feita uma apresentação sobre as principais propriedades termodinâmicas calculadas para alimentos: entalpia diferencial, entropia diferencial, energia livre de Gibbs e temperatura isocinética. Na terceira seção, é apresentado o conceito sobre água disponível e indisponível para reações de degradação do alimento e sua influência nesse tipo de processo. Na quarta seção, são apresentados o significado das isotermas de sorção, suas aplicações tecnológicas, descrição da metodologia experimental de determinação e alguns modelos matemáticos preditivos da umidade de equilíbrio em função da atividade de água. Na quinta seção, são discutidos a importância do processo de secagem, os fenômenos de transferência de calor e massa envolvidos e modelos matemáticos de secagem. Por fim, na última seção, se apresentam os conceitos sobre a transição vítrea dos alimentos, seu significado e metodologia de análise.

No Capítulo 3 é feita uma descrição de alguns trabalhos publicados a respeito dos temas: isotermas de sorção, propriedades termodinâmicas, secagem e transição vítrea e alimentos.

O quarto capítulo apresenta os materiais e os métodos empregados no desenvolvimento deste trabalho. São descritas as metodologias empregadas na elaboração experimental das isotermas de sorção, curvas de secagem e termograma de transição vítrea de PTS. Também são apresentadas as análises matemáticas correspondentes ao ajuste dos modelos de isotermas de sorção e secagem, além do cálculo das propriedades termodinâmicas.

O Capítulo 5 apresenta os resultados dos experimentos realizados, juntamente com a discussão e comparação dos mesmos com trabalhos publicados por outros autores. O capítulo 6 corresponde às conclusões, no qual tem-se um resumo dos principais resultados obtidos, bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 1.3 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é colaborar no estudo das características tecnológicas importantes para secagem e armazenamento de proteína texturizada de soja.



Os objetivos específicos programados para alcançar o objetivo geral são os seguintes:

(i) determinar as isotermas de sorção nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C e, a partir dos dados experimentais, testar diferentes modelos de sorção que predigam o comportamento de sorção dos produtos

(ii) a partir do melhor modelo de sorção para cada produto, estimar as propriedades termodinâmicas: entalpia diferencial, entropia diferencial, energia livre de Gibbs e temperatura iso-cinética;

(iii) determinar isotermas de sorção dinâmicas, também conhecidas como cinética de sorção de água, nas temperaturas de 20 e 30°C e em UR de 43, 70 e 97%;

(iii) estudar a influência da variação de parâmetros de secagem (velocidade e temperatura do ar de secagem e altura de produto) no comportamento de dois produtos comerciais que diferem entre si quanto ao tamanho e ao formato;

(iv) determinar as temperaturas de transição vítrea.

Alcançados estes objetivos, acredita-se que será possível disponibilizar alguns dados referentes à proteína texturizada de soja dentro de uma literatura tão escassa.

## Capítulo 2

### Fundamentos teóricos

A questão alimentar é, há décadas, objeto de estudo de diversos pesquisadores em todo mundo, que dedicam-se a melhor compreender os alimentos do ponto de vista tecnológico. Buscam-se informações novas e relevantes que contribuam, principalmente, para o processamento, armazenamento ou embalagem desses alimentos. O perfeito entendimento dos fundamentos teóricos e dos conceitos tecnológicos e científicos básicos relacionados ao comportamento do alimento é essencial.

No presente trabalho, serão estudados dois tipos comerciais de proteína texturizada de soja que diferem entre si quanto ao tamanho e formato, investigando-se suas isotermas de sorção, suas cinéticas de adsorção de água, suas propriedades termodinâmicas, suas curvas de secagem e suas temperaturas de transição vítrea. Este capítulo trata, justamente, de fundamentar as teorias envolvidas nesses temas.

Primeiramente, será abordado o conceito de proteína texturizada de soja e explicado seu processo produtivo. Na seqüência, serão apresentadas as principais propriedades termodinâmicas calculadas para alimentos. Após, será apresentada a diferenciação existente entre a água disponível e indisponível para reações de degradação do alimento. Por fim, serão discutidos a importância do processo de secagem e o significado das isotermas de sorção e da temperatura de transição vítrea que ocorre nos alimentos.

#### 2.1 Proteína texturizada de soja

A proteína de soja é um produto que vem sendo amplamente utilizado como ingrediente nas indústrias alimentícias, com a finalidade de substituir ou complementar outros tipos de proteínas de maior custo, além de melhorar as características organolépticas do produto final, aumentar o valor nutricional e reduzir custos de produção. Entre os derivados protéicos da soja, encontra-se a proteína texturizada (PTS), cuja principal aplicação é na

formulação de produtos cárneos (embutidos, hambúrgueres e empanados), pois depois de hidratada, pode ser empregada como substituta da carne propriamente dita.

A legislação em vigor (Brasil, 2005) define, genericamente, *Produto Protéico de Origem Vegetal* como o alimento obtido a partir de partes protéicas de espécie vegetal, podendo ser apresentado em grânulo, pó, líquido, ou outras formas com exceção daquelas não convencionais para alimentos. Pode ser adicionado de outros ingredientes, desde que não descaracterizem o produto. Esses produtos devem ser designados de "Proteína" ou "Extrato" ou "Farinha", conforme o teor protéico mínimo, ou "Glúten", seguido dos nomes comuns das espécies vegetais de origem. Na designação, podem ser usadas expressões consagradas pelo uso, processo de obtenção, forma de apresentação, finalidade de uso e ou característica específica.

A proteína texturizada de soja é, portanto, o produto protéico obtido por fiação e extrusão termoplástica, a partir de uma ou mais das seguintes matérias-primas: proteína isolada de soja, proteína concentrada de soja e farinha desengordurada de soja. Possui teor mínimo protéico de 50 g/100g matéria seca.

A proteína texturizada de soja é comercializada, em sua grande parte, como ingrediente para indústrias de alimentos e muito pouco é destinado diretamente ao varejo. Assim, por se tratar de um produto pouco comum entre consumidores, optou-se por caracterizar esse produto, apresentando uma breve descrição sobre a matéria-prima utilizada para fabricação desse produto e o seu processo de produção.

### **2.1.1 Matéria-prima: soja**

A bibliografia a respeito do grão de soja é ampla e de fácil acesso. Neste trabalho, as informações sobre a soja foram retiradas, principalmente, dos livros de Cheftel et al. (1989), Gomes (1988) e Hoogenkamp (2001).

A soja é um dos mais importantes produtos exportados pelo Brasil, tendo a sua produção aumentada em cerca de 70% nos últimos cinco anos. A previsão da safra de 2005/2006 corresponde a quase 56 milhões de toneladas (CONAB, 2005).

A soja (*Glycine max*) é uma leguminosa cujo cultivo foi iniciado na Ásia, segundo lendas, há pelo menos três mil anos atrás. A população do oriente conhecia o grande potencial nutricional da soja para a saúde humana, tendo sido encontrada a primeira referência a este grão em um livro datado de 2838 a.C., durante as dinastias chinesas. Asiáticos incorporaram a soja na alimentação, através do consumo de produtos fermentados (*shoyu* e outros molhos) e não fermentados (tofu, soja seca, leite de soja, entre outros) à base desse grão.

A semente da soja, ao contrário do que ocorre com as sementes de outras leguminosas, apresenta em sua composição ausência ou pequena quantidade de amido, sendo, porém, rica em substâncias protéicas e graxas. A composição físico-química média dos grãos de soja, considerando base seca, consiste em 20% de lipídios, 40% de proteínas (N x 6,25), 35% de carboidratos e 5% de cinzas.

A separação desses componentes, principalmente, as frações protéica e lipídica, apresenta grande interesse industrial, em função não apenas da utilização já existente desses produtos, mas também com vista a mercados nos quais os mesmos podem ser inseridos, uma vez que podem ser utilizados na produção e formulação dos mais diversos produtos alimentícios.

A potencial utilização da soja inclui centenas de aplicações, devido à sua versatilidade. Atualmente, através do processamento do grão de soja, podem ser originados diversos tipos de produtos, tais como cola, adubo, tinta, esmalte, explosivo, sabão, lubrificante, substituto de petróleo, entre outros. Na produção de alimentos, podem ser citadas as proteínas isolada, concentrada e texturizada; óleo vegetal; gordura vegetal hidrogenada; lecitina; farinha de soja; fibra dietética; farelo de soja; óleo bruto, entre outros.

### **2.1.2 Processo produtivo**

Na produção de alimentos, o processo de extrusão é principalmente empregado na obtenção de massas, sucrilhos e rações para animais, sendo a produção de proteína texturizada de soja correspondente a um pequeno percentual de sua aplicação. A literatura sobre produção de PTS é escassa, então a discussão sobre o processo de extrusão será genérica e baseada exclusivamente nos autores Fellows (2000) e Smith (1974).

O processo de extrusão é uma operação complexa na indústria de alimentos, cujos conhecimentos muitas vezes são mais empíricos do que teóricos. As etapas de mistura dos ingredientes, preparo da massa e cozimento do produto ocasionam alterações significativas no alimento. Hidratação de amido e proteína, gelatinização do amido, fusão de gorduras, desnaturação e re-orientação protéica, plastificação e expansão da estrutura do alimento são as mudanças mais comuns.

Na produção de proteína texturizada de soja, produto utilizado neste trabalho, a primeira etapa do processo produtivo é a mistura dos ingredientes. A proteína de soja utilizada pode ter diferentes origens, mas, geralmente, trata-se de farinha desengordurada de soja, sendo também adicionado água, corante (quando necessário) e alguns aditivos que atuam como coadjuvantes no processo.

Os ingredientes úmidos e farináceos formam uma massa que é alimentada na entrada do extrusor. A partir disso, com aumento de temperatura e pressão aplicados, os compostos amiláceos gelatinizam, resultando em maior capacidade de reter água e em aumento considerável na viscosidade da massa. Os compostos protéicos, por sua vez, tornam-se pegajosos, elásticos e capazes de se re-orientarem em determinadas estruturas desejadas.

No processo de extrusão de alimentos, a massa de alimentação, que consiste em material úmido, protéico e/ou amiláceo, passa para o estado plástico e cozinha no interior de um cilindro, em função da combinação de pressão, temperatura e força de cisalhamento empregados. Como consequência da alta temperatura atingida no interior do equipamento, ocorre gelatinização das substâncias amiláceas, desnaturação protéica e estiramento e re-estruturação dos componentes maleáveis.

Na saída do equipamento, ocorre expansão do produto. Nessas condições de temperatura e umidade, as moléculas de proteína de soja são polimerizadas e re-orientadas, de tal forma que dão origem a uma estrutura fibrosa e determinam a textura do produto final. O formato do mesmo é definido pelos furos da malha escolhida, enquanto o comprimento desejado é obtido pelos cortes no filamento de produto.

A extrusão é uma tecnologia complexa e sofisticada, que demanda o controle de inúmeras variáveis de processo, tais como temperatura, pressão e composição do produto. A vantagem muitas vezes associada à complexidade do processo é a flexibilidade na utilização de matérias-primas e, conseqüentemente, na diversidade de produtos finais que podem ser obtidos. A desvantagem verificada, no entanto, é que quando há alteração no processo, novos parâmetros de produção devem ser obtidos empiricamente, já que a teoria da extrusão não prevê o efeito resultante da variação das condições de operação.

A próxima etapa importante que sucede a extrusão corresponde à secagem. O produto, ainda com alta umidade, obtido no final da extrusão alimenta um secador cujo princípio baseia-se na utilização de ar quente para retirar a umidade excedente. As condições e o tempo total de secagem devem ser satisfatórios e suficientes para que seja obtido produto cujo teor de umidade e coloração estejam de acordo com os parâmetros de qualidade. Os demais conceitos e explicação sobre a etapa de secagem serão apresentados mais adiante na seção 2.5. Por fim, o produto seco e resfriado é embalado e armazenado até sua expedição.

Após a apresentação do conceito de proteína texturizada de soja, produto objeto de estudo desse trabalho, e da fundamentação teórica sobre seu processo produtivo, será dada continuidade com a apresentação dos conceitos das principais propriedades termodinâmicas calculadas para alimentos em geral.

## **2.2 Propriedades termodinâmicas**

O crescente aumento nas pesquisas relacionadas a propriedades termodinâmicas de alimentos desidratados diz respeito, principalmente, às questões de estabilidade do produto e otimização das condições de operação dos processos industriais. Nesse contexto, serão apresentados o embasamento teórico e os principais conceitos envolvidos na termodinâmica de alimentos em geral, de acordo com os trabalhos de Brady e Humiston (1998), Gal (1975), Atkins (1999) e outros autores cujos resultados estão apresentados na revisão bibliográfica (Capítulo 3).

Em termodinâmica, são estudadas as trocas de energia que ocorrem quando os sistemas passam de um estado de equilíbrio para outro e ela tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias. As propriedades termodinâmicas dos alimentos geralmente relacionam a concentração de água com a respectiva atividade de água, sendo fundamental nas análises de problemas de transporte de calor e massa durante a secagem.

Algumas das principais propriedades e alguns termos utilizados em termodinâmica serão definidos a seguir.

### 2.2.1 Entalpia diferencial - $q_s$

A entalpia diferencial, também denominada calor de sorção ( $q_s$ ), corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo sistema a pressão constante e fornece a intensidade da força de ligação entre o sólido e a água, ou seja, o estado de adsorção entre os mesmos. O conhecimento da entalpia diferencial de um produto auxilia no balanço energético de congelamento e secagem.

A partir do modelo matemático de isoterma de sorção, pode-se calcular a entalpia diferencial de sorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron, onde assume-se que  $q_s$  independe da temperatura e consideram-se pontos fixos com mesmo teor de umidade. São necessárias isotermas de sorção de pelo menos duas temperaturas. A equação de Clausius-Clapeyron é dada por:

$$q_s = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \quad (2.1)$$

onde  $a_{w2}$  e  $a_{w1}$  são os valores de atividade de água nas temperaturas  $T_2$  e  $T_1$  (K), respectivamente, e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

O calor total de sorção ( $Q_s$ ), pouco calculado, mas muito citado nos trabalhos, corresponde à soma da entalpia diferencial e do calor de vaporização da água ( $L$ ), sendo definido por:

$$q_s = Q_s - L \quad (2.2)$$

O calor de vaporização molar da água presente é definido como a quantidade de energia necessária para mudar uma unidade de massa da fase líquida para vapor a dada temperatura. A variação de entalpia negativa representa uma transformação exotérmica, ou seja, com liberação de calor. Ao contrário, quando a variação de entalpia for positiva, significa que ocorreu um processo com absorção de calor, isto é, endotérmico.

### 2.2.2 Entropia diferencial – $S_d$

A função de estado entropia revela o grau de desordem num sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema, sendo útil na interpretação de processos tais como dissolução, cristalização e hidratação, os quais geralmente ocorrem durante a sorção de água por produtos alimentícios. A entropia diferencial de adsorção de um sistema termodinâmico é dada pela seguinte equação:

$$S_d = -\frac{q_s}{T} - R \cdot \ln(a_w^*) \quad (2.3)$$

onde  $a_w^*$  é a média geométrica da atividade de água calculada para diferentes temperaturas,  $T$  é temperatura (K) e  $R$  é constante universal dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Quando há aumento na desordem do sistema, a variação de entropia é positiva e o processo é dito espontâneo. Inversamente, a variação de entropia negativa representa aumento na organização e significa que essa transformação não ocorrerá espontaneamente.

### **2.2.3 Temperatura iso-cinética - $T_{\beta}$**

A temperatura iso-cinética é apresentada por diferentes autores simplesmente como sendo a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa. Embora esse conceito seja vago e nada específico, a importância do cálculo da temperatura iso-cinética está relacionada à sua utilização no teste estatístico de validação da teoria compensatória entalpia-entropia que será discutida na seção 2.2.5.

A determinação da temperatura iso-cinética é dada a partir do gráfico da entalpia diferencial em função da entropia diferencial, correspondendo ao coeficiente angular da curva.

### **2.2.4 Energia Livre de Gibbs - $\Delta G$**

A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica de estado que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo ocorrendo a temperatura e pressão constantes que está livre para realizar trabalho útil.

A definição da variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = q_s - T_{\beta} \cdot S_d \quad (2.4)$$

A energia livre de Gibbs é influenciada por duas propriedades termodinâmicas relacionadas com a espontaneidade da reação. Assim, quando o processo é espontâneo, tem-se entropia positiva e entalpia negativa e, conseqüentemente, energia livre de Gibbs negativa. Por outro lado, quando a entropia é negativa e a entalpia é positiva, a energia livre de Gibbs necessariamente é positiva e não espontânea. Para os demais casos, a temperatura apresenta importante papel, mas uma avaliação dos reais valores desses parâmetros irá indicar o tipo de reação envolvida. Assim, pode-se dizer que a propriedade termodinâmica energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo analisado.

### **2.2.5 Teoria da compensação entalpia-entropia**

A teoria compensatória propõe uma relação linear entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial em um determinado processo e geralmente é empregada na avaliação de fenômenos físicos como a adsorção e dessorção de água. A relação linear proposta melhor visualizada depois do re-arranjo da Equação 2.4:

$$q_s = T_{\beta} \cdot S_d + \Delta G \quad (2.5)$$

A compensação ocorre em função das mudanças na interação molecular entre soluto e solvente. Quando um sistema estruturado contendo diversos compostos passa por uma

transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação entre os compostos, conceito associado à entalpia, maior a redução na liberdade configuracional e, conseqüentemente, maior a ordem do sistema, relacionado à entropia. Portanto, essas duas propriedades termodinâmicas apresentam proporcionalidade, conforme sugere a teoria da compensação entalpia-entropia.

Para que a existência da teoria seja confirmada, é imprescindível que seja satisfeito o teste de Krug (Krug et al., 1976a e 1976b), o qual compara a temperatura iso-cinética com a temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ), definida por:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T_i)} \quad (2.6)$$

O intervalo de confiança para a temperatura iso-cinética é dado por:

$$T_{\beta} = \hat{T}_{\beta} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_{\beta})} \quad (2.7)$$

Sendo  $\hat{T}_{\beta}$  e  $\text{Var}(T_{\beta})$  calculados, respectivamente, por:

$$\hat{T}_{\beta} = \frac{\sum (q_s - \bar{q}_s)(s_d - \bar{s}_d)}{\sum (s_d - \bar{s}_d)^2} \quad (2.8)$$

$$\text{Var}(T_{\beta}) = \frac{\sum (q_s - \Delta G - \hat{T}_{\beta} \cdot s_d)^2}{(m-2) \sum (s_d - \bar{s}_d)^2} \quad (2.9)$$

onde  $n$  é o número de isotermas de sorção,  $T_i$  é a temperatura da  $i$ -ésima isoterma em K,  $m$  é o número de pares de dados de  $(q_s, S_d)$ ,  $t$  é o valor  $t$  a  $(m-2)$  graus de liberdade,  $\alpha$  é o intervalo de confiança,  $\bar{q}_s$  é a média da entalpia diferencial e  $\bar{S}_d$  é a média da entropia diferencial.

A compensação linear da entalpia e entropia é verificada apenas se a  $T_{\beta} \neq T_{hm}$ . Caso contrário, ou seja, se a temperatura média harmônica estiver dentro do intervalo calculado para temperatura iso-cinética, pode-se considerar que houve propagação de erro experimental.

Depois de apresentados os aspectos referentes às principais propriedades termodinâmicas calculadas para alimentos, segue-se com a discussão dos conceitos a respeito da água contida nos alimentos.



## 2.3 A água nos alimentos

A água é uma substância abundante na natureza, cuja presença nos alimentos é muito importante. Além de contribuir nas características de aceitabilidade do produto, como textura e sabor, a interação da água com os demais constituintes do alimento determina a estabilidade do mesmo.

A concentração da água presente nos alimentos pode ser expressa, basicamente, de duas formas. Uma delas é a umidade, valor facilmente medido em laboratório que indica a quantidade de água contida na amostra. A outra forma é através da atividade de água, conceito mais apurado e com mais significado físico, por indicar a quantidade de água disponível para reações de degradação do alimento.

### 2.3.1 Umidade

A água pode estar contida nos alimentos sob duas diferentes formas: água livre e água ligada e a soma dessas duas parcelas distintas corresponde ao teor de umidade do produto. A água livre diz respeito às moléculas de água contidas no alimento que encontram-se fracamente ligadas aos solutos. A água livre é aquela disponível para as reações físicas, químicas e microbiológicas, e é a principal responsável pela deterioração do produto. Segundo o conceito apresentado por Fennema (2000), água ligada é a aquela presente ao redor de solutos e outros compostos não aquosos e que apresenta propriedades significativamente distintas da água predominante no mesmo sistema. A água ligada tem mobilidade restrita com relação à água não ligada, não pode ser removida e tampouco utilizada para qualquer tipo de reação. Para produtos com alto teor de umidade, a água ligada representa uma pequena parte do total de água presente, correspondendo à primeira camada de moléculas de água adjacentes aos grupos hidrofílicos.

Tecnicamente, quando a água contida no alimento exerce pressão de vapor inferior àquela que a água líquida exerceria na mesma temperatura, trata-se de água ligada. Ao contrário, a água livre é aquela que exerce pressão de vapor total. A água ligada está contida, principalmente, nos finos capilares do produto, caracterizados por apresentar baixíssima pressão de vapor nessas condições, enquanto a água livre está contida nos vazios do sólido.

Existem diferentes métodos para determinação de umidade de alimentos, mas a maior parte baseia-se na secagem do alimento em estufa com temperatura superior a 100 °C ou, quando o produto é sensível ao calor e se degrada nessa condição de operação, é comum o emprego de estufa que opera a pressão e temperatura reduzidas. A AOAC, por exemplo, sugere diferentes metodologias de determinação de umidade em estufa, variando sempre as condições de tempo e temperatura de secagem. No método AOAC 925.10, aplicado para farinha, a secagem é feita por uma hora à 130°C, enquanto no método AOAC 945.15, utilizado para cereais, a secagem é feita a entre 103 e 104°C inicialmente por três horas e até atingir peso constante. A quantidade de água no alimento é obtida pela diferença do peso do produto úmido e seco.

### 2.3.2 Atividade de água

O conteúdo de água de um alimento não é indicativo real de sua estabilidade, pois a água livre contida no produto pode estar associada aos constituintes não aquosos com diferentes graus de intensidade. As moléculas de água fortemente ligadas aos solutos do alimento são menos suscetíveis ou propensas para participar das reações de degradação do que as moléculas de água fracamente ligadas. Por esse motivo, a terminologia de atividade de água passou a ser empregada para o melhor entendimento da estabilidade dos alimentos.

A água presente nos alimentos é comumente expressada em termos de atividade de água, que corresponde à relação existente entre a pressão parcial de vapor de água na superfície do alimento ( $p$ ) e a pressão parcial de vapor da água pura ( $p_0$ ) a uma dada temperatura, conforme a equação:

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (2.10)$$

O conceito de atividade, para um equilíbrio termodinâmico, é a razão entre a fugacidade da água no sistema ( $f$ ), ou seja, a tendência da mesma em escapar da solução, e a fugacidade da água pura na mesma temperatura ( $f_0$ ). Para um gás ideal numa mistura, a fugacidade é igual à pressão parcial. Para um gás real, no entanto, a fugacidade é dependente da pressão, de tal forma que se a pressão total for reduzida, a fugacidade se aproxima do valor da pressão de vapor, desde que todos os gases apresentem comportamento ideal quando a pressão tende a zero. Então, para gases ideais ou reais a baixa pressão, a razão das fugacidades pode ser corretamente substituída pela razão das pressões parciais apresentadas na Equação 2.10.

As leis de equilíbrio entre vapor-líquido são aplicadas, basicamente, em soluções ideais. No caso da água, que não se comporta como solução ideal, pode-se corrigir a expressão da lei de Raoult com a adição de um coeficiente de atividade ( $\gamma$ ). A determinação desse coeficiente adimensional é complexa, uma vez que é função da temperatura e da umidade do alimento. A lei de Raoult aplicada para uma solução real é dada por:

$$p = \gamma \cdot x \cdot p_0 \quad (2.11)$$

onde  $x$  é a fração molar de água. Ao substituir a Equação da lei de equilíbrio de Raoult corrigida (Equação 2.11) na definição da atividade de água (Equação 2.10), obtém-se a seguinte equação:

$$a_w = \frac{\gamma \cdot x \cdot p_0}{p_0} \quad (2.12)$$

A simplificação da Equação 2.12 conduz a outra equação dada por:

$$a_w = \gamma \cdot x \quad (2.13)$$

A lei de Raoult é válida, geralmente, apenas para altos valores de fração molar ( $x$ ). Assim, sistemas ideais ou com alta concentração de água têm coeficiente de atividade igual à unidade e a atividade de água corresponde à fração molar de água na fase líquida no interior do alimento, conforme apresentado por:

$$a_w = x \quad (2.14)$$

Convém ressaltar que a atividade de água é definida com relação aos constituintes líquidos (solúveis) do alimento, e não quanto aos compostos insolúveis.

A Equação 2.13, no entanto, é pouco aplicada devido à dificuldade de determinação de  $\gamma$ . Porém, se o alimento estiver em contato e em equilíbrio térmico com o ar ao seu redor, então, pela definição de umidade relativa, tem-se que a atividade de água é igual à umidade relativa unitária do ar.

No entanto, não é o teor de umidade, mas sim a atividade de água que determina o desenvolvimento, morte, sobrevivência, esporulação e produção de toxina de diferentes microrganismos. Por isso, a estabilidade de um alimento é mais bem entendida quando se faz referência à atividade de água, pois esta caracteriza a intensidade com que a água está associada aos solutos no alimento, ou seja, indica o seu grau de disponibilidade para participar de reações de degradação físicas, químicas e biológicas.

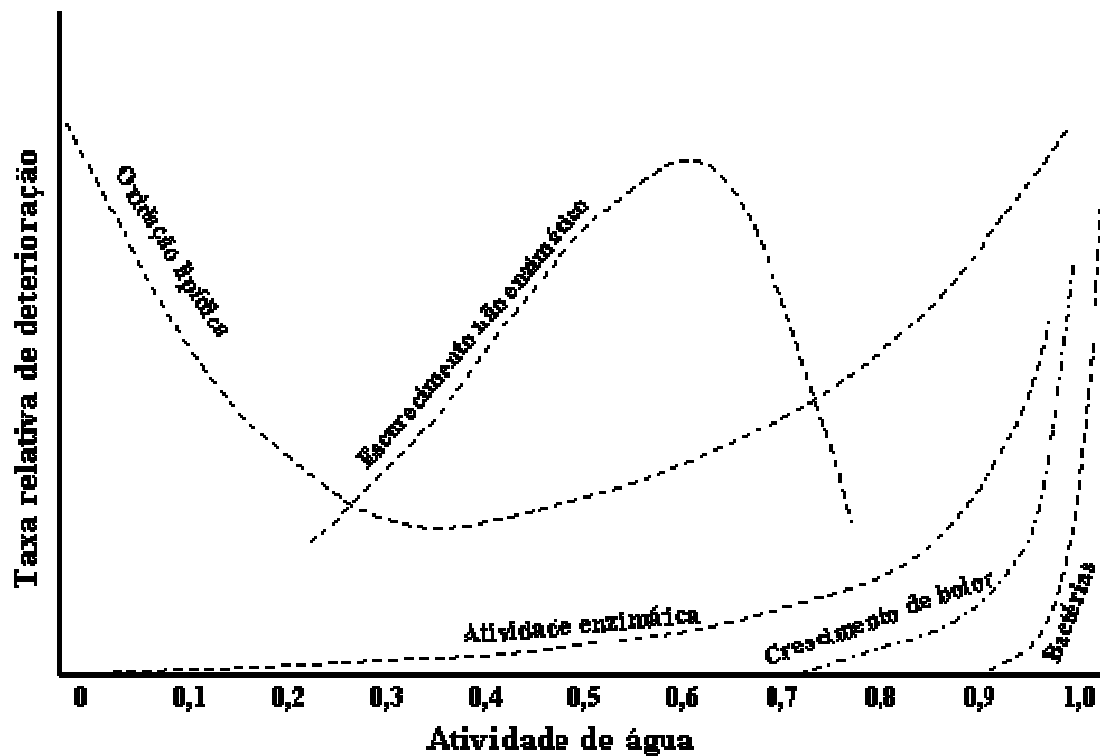
### ***2.3.3 Deterioração do alimento em função da atividade de água***

A água é um dos mais importantes compostos químicos necessários para o crescimento, reparo, manutenção e reprodução dos microrganismos em geral, além de ser considerada vital para os mesmos. Sua principal função fora da célula viva é diluir os nutrientes e facilitar sua passagem através da membrana celular, enquanto no interior da célula sua principal atuação é como meio para reações químicas.

A água contida em um alimento é facilmente medida em laboratório e expressa em termos de umidade. Porém, apenas a umidade de um alimento não é parâmetro suficiente para indicar a estabilidade do produto. Por exemplo, óleo de amendoim é instável para valores de umidade superiores a 0,6%, enquanto amido de batata é estável com 20% de umidade (Fellows, 2000). A disponibilidade da água em participar de reações de degradação, definida pela atividade de água do produto, é o que determina a vida de prateleira do alimento.

A umidade de monocamada representa o menor teor de água contido em um produto, correspondendo à quantidade de água ligada diretamente às moléculas constituintes do alimento. O alimento apresenta maior estabilidade, ou seja, menor suscetibilidade à deterioração nessa condição de teor umidade, pois não há água disponível para facilitar as reações de degradação química, microbiológica e enzimática.

A Figura 2.1 mostra a taxa de deterioração microbiológica, química e enzimática dos alimentos em função da atividade de água do produto.



**Figura 2.1:** Efeito da atividade de água na degradação microbiológica, química e enzimática dos alimentos.

FONTE: Fennema, 2000.

De acordo com os gráficos apresentados nessa figura, percebe-se que o alimento com elevada atividade de água está mais suscetível a degradações, pois é nessa zona em que há maior crescimento de fungos e bactérias, assim como maior taxa de reação de escurecimento não enzimático (Maillard) e atividades enzimáticas. No entanto, verifica-se maior taxa de oxidação lipídica para valores reduzidos de atividade de água do alimento.

A oxidação de lipídios ocorre preferencialmente em valores reduzidos de atividade de água devido à ação de radicais livres. Acima do valor de monocamada, os agentes antioxidantes e quelantes (que sequestram metais traço catalíticos) são solúveis e, portanto, acabam reduzindo a taxa de oxidação. Em valores elevados de atividade de água, a atividade catalítica dos metais é reduzida devido à hidratação e formação de hidróxidos insolúveis, mas os metais catalíticos tornam-se solúveis e a estrutura do alimento incha, expondo mais sítios ativos disponíveis para oxidação.

O crescimento de bolores e bactérias é influenciado pela atividade de água, pois esses microrganismos necessitam de água para sua reprodução. A diferença existente entre esses dois grupos é que bolores conseguem se desenvolver melhor do que bactérias em ambientes com menor atividade de água.

Não há atividade enzimática para reduzidos valores de atividade de água, pois tanto a mobilidade do substrato quanto a habilidade do mesmo em difundir até o sítio reativo da enzima é insatisfatória.

A curva de escurecimento não enzimático apresenta um comportamento curioso. Em geral, quando a atividade de água é reduzida, há redução na mobilidade dos compostos que reagem entre si para a reação de escurecimento e, conseqüentemente, ocorre redução da taxa de escurecimento. Em valores relativamente elevados de atividade de água, é verificada a taxa máxima de reação de escurecimento. A água é um dos produtos originados da reação de escurecimento e a reação torna-se limitada pela quantidade de água obtida como produto final. Nos valores mais elevados de atividade de água, a água dilui os compostos que reagem entre si e a taxa de escurecimento decai.

Depois de discutida a importância da água na estabilidade do alimento, na continuação desse trabalho serão apresentadas as isotermas de sorção que são funções matemáticas que relacionam a umidade e a respectiva atividade de água do alimento.

## 2.4 Isotermas de sorção

As informações sobre isotermas de sorção e os conceitos necessários para seu entendimento serão apresentadas de acordo com os fundamentos teóricos de Fellows (2000), Fennema (2000), Foust et al. (1980) e Aguilera (1999).

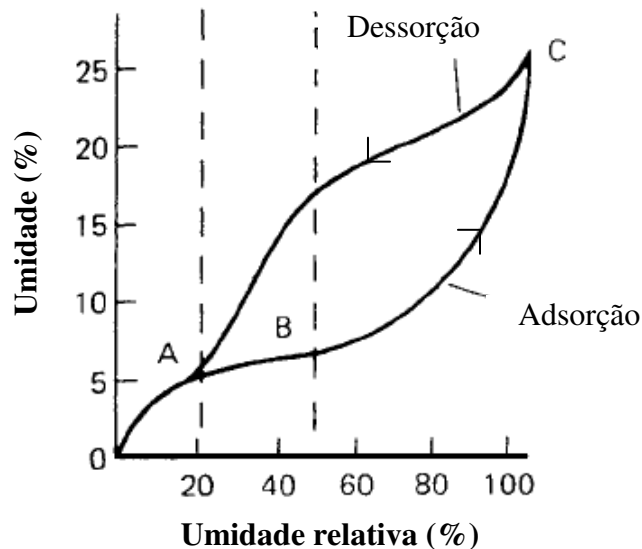
A migração da água contida no alimento para o ar ao seu redor depende, basicamente, da umidade e composição do alimento e das condições de temperatura e umidade relativa do ar. Para uma dada temperatura, a umidade do alimento irá mudar até que seja atingido o equilíbrio com o vapor de água do ar. Nesse ponto, no qual a umidade do produto é definida como umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ar é dita umidade relativa de equilíbrio, o alimento não ganha nem perde peso.

A atividade de água do alimento, ou a umidade relativa do ar ao seu redor, está relacionada com o teor de umidade do alimento (facilmente medida em laboratório), através de funções denominadas isotermas de sorção. 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, entre outros.

Às vezes, existe confusão quanto à utilização dos termos adsorção e absorção na denominação das isotermas. A adsorção é definida como sendo a transferência de um constituinte presente em um fluido para a superfície de uma fase sólida, enquanto a absorção envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase gasosa para um absorvente líquido relativamente não volátil. Como o experimento de isoterma consiste na transferência das moléculas de água presentes no ar para a superfície do alimento, trata-se, então, do fenômeno de adsorção.

Cada alimento apresenta um conjunto único de isotermas de sorção a diferentes temperaturas. A forma característica das isotermas de cada alimento é devida a diferenças na estrutura física, composição química e da ligação da água no interior do alimento. A Figura 2.2 apresenta uma isoterma de sorção cujo formato é típico da maioria das isotermas obtidas

para alimentos. Nesta figura, as curvas estão separadas em três zonas definidas pelas retas verticais tracejadas: zonas A, B e C.



**Figura 2.2:** Isoterma de adsorção e dessorção típica de alimentos.

FONTE: Smith, 2003.

Parte da água contida no alimento está ligada a sítios específicos (como grupos hidroxilas dos oligossacarídios, grupos carbonila e amina das proteínas e pontes de hidrogênio). Quando todos os sítios estiverem ocupados, estatisticamente, por água adsorvida, tem-se a umidade de monocamada do produto ( $X_0$  em kg água/kg sólido seco), correspondendo ao teor de água no qual o alimento é mais estável. A parte inicial da curva, correspondente à região A, diz respeito justamente à água de monocamada, cujas principais características são ser estável, não congelar e não ser removida durante a secagem do produto. Corresponde à água que está fortemente ligada ou indisponível para reação química ou de degradação.

Na segunda parte da curva, zona B do gráfico, as moléculas de água estão adsorvidas nas multicamadas do alimento. A força de ligação entre a água e o produto é muito fraca. Nessa região, iniciam as reações químicas e bioquímicas que necessitam água, pois aumenta a mobilidade dos solutos.

Comumente, é observada nas isotermas de sorção uma diferença quando o alimento foi desidratado e, então, re-umidificado (adsorção), ou quando foi primeiramente umidificado e, posteriormente, desidratado (dessorção). A declividade da curva de isoterma varia de acordo com o fenômeno envolvido, ou seja, caso a água seja removida ou adicionada ao alimento. Essa diferença observada entre as curvas é denominada histerese. Na histerese, observa-se que para a dessorção é necessária menor pressão de vapor para atingir a umidade de equilíbrio do que para a adsorção. A mais provável explicação para este fenômeno é a dificuldade de remoção da água contida no interior do alimento submetido à dessorção.

A terceira e última parte da curva de isoterma, correspondente à zona C, tem praticamente água livre condensada nas estruturas capilares ou nas células do alimento. A água está mantida no interior do alimento por forças de ligação fracas, sendo facilmente congelada ou removida por secagem. Nessa região da isoterma, a água presente no alimento é aquela totalmente livre para reação e está disponível para o crescimento microbiano e para atividade enzimática, de tal forma que o alimento cuja umidade encontra-se na zona C da curva está suscetível à deterioração.

A partir da isoterma de sorção, é possível identificar a atividade de água na qual o alimento é estável. Pode-se prever o efeito da alteração do teor de umidade sobre a atividade de água do produto, o que influencia diretamente a estabilidade durante o armazenamento. Além disso, pode ser utilizada na determinação do tempo de secagem necessário para atingir a umidade desejada e das propriedades de barreira para umidade necessárias no material de embalagem.

### ***2.4.1 Procedimento experimental para determinação das isotermas de sorção***

Um trabalho de revisão e compilação de metodologias de determinação de isotermas de sorção foi publicado por Gal (1975). O método gravimétrico é o mais utilizado para determinação de isotermas de sorção e baseia-se na determinação da variação de massa da amostra em equilíbrio com diferentes pressões de vapor de água. Variações no método dizem respeito ao monitoramento do peso da amostra, que pode ser feito de forma contínua (com uma balança acoplada ao equipamento) ou descontínua e ao tipo de isoterma que podem ser dinâmicas (comportamento ao longo do tempo) ou estáticas.

Convém relembrar que a pressão de vapor e a umidade relativa do ar estão relacionadas através do conceito de atividade de água (Equação 2.10). Como forma de controlar a umidade relativa, pode-se optar, basicamente, ou pela utilização de um gerador de umidade, que geralmente é um procedimento caro e complexo, ou pelo conceito do equilíbrio alcançado em um espaço fechado contendo sistema químico que forneça a pressão de vapor de equilíbrio desejada. Este último é um método simples e de menor custo, no qual geralmente utilizam-se soluções de ácido sulfúrico ou soluções aquosas saturadas com solutos altamente não voláteis. A uma dada temperatura, a concentração da solução saturada é conhecida e, ao fornecer excesso de soluto, a solução permanece saturada mesmo que haja adição ou remoção modesta de umidade.

A maior parte dos trabalhos de isotermas de sorção utilizam soluções aquosas saturadas de diferentes solutos e seguem a metodologia padrão proposta pelo projeto COST 90 (Wolf et al., 1984). A metodologia consiste, primeiramente, em escolher soluções aquosas saturadas cujas atividades de água abranjam a faixa de 0,1 a 0,9. Frascos de um litro de capacidade são utilizados para armazenar as amostras de produto e a solução saturada ao fundo, sem contato direto entre estes. Após, são mergulhados em um banho termostático mantido na temperatura de estudo. Depois de transcorrido o tempo de equilíbrio, a massa final da amostra é determinada em balança com precisão de 0,0001g e, comparando com a massa inicial, calcula-se a umidade do alimento.

Geralmente, algumas modificações nessa metodologia precisam ser feitas, de acordo com as instalações e materiais do laboratório no qual o experimento é realizado. As duas principais alterações realizadas é a utilização de câmara com temperatura controlada em substituição ao banho termostático e a utilização de frascos herméticos de diferentes dimensões daquele citado no projeto original. Segundo relatos do próprio trabalho apresentado por Wolf et al. (1984), essas alterações são aceitáveis e não comprometem o resultado final, desde que a oscilação de temperatura na câmara seja pequena e as novas dimensões do frasco não prejudiquem a transferência de massa.

### **2.4.2 Modelos de isotermas de sorção**

Primeiramente, as isotermas de sorção são obtidas graficamente a partir dos dados experimentais. A partir de então, modelos matemáticos são ajustados aos valores experimentais, de forma a encontrar o mais adequado para o produto em estudo, pois não há modelo que possa ser aplicado e sirva a todos os alimentos indiscriminadamente.

As equações de isotermas de sorção têm sido estudadas há muitas décadas por diversos pesquisadores. Modelos matemáticos para expressar os dados experimentais de umidade de equilíbrio de um alimento associados à respectiva atividade de água tiveram êxito com vários autores.

A Tabela 2.1 apresenta uma compilação de modelos matemáticas de isotermas de sorção de diferentes autores. As equações diferem entre si quanto ao número de parâmetros a serem estimados e a dependência dos mesmos com relação à temperatura. São apresentados modelos com dois, três e quatro parâmetros, além de modelos dependentes da temperatura.



**Tabela 2.1:** Modelos de isotermas de sorção.

Modelos	Equações*
BET (Brunauer, et al., 1938)	$X = \frac{X_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \cdot \left\{ \frac{1 - (A + 1)a_w^A + A \cdot a_w^{A+1}}{1 + (C - 1)a_w - C \cdot a_w^{A+1}} \right\}$
Caurie (Caurie, 1970)	$X = \exp(A + B \cdot a_w)$
Chung-Pfost (Chung e Pfost, 1967)	$X = A + B \cdot \ln(-\ln(a_w))$
Halsey (Halsey, 1948)	$X = \left[ -\frac{A}{\ln(a_w)} \right]^{1/B}$
Henderson (Henderson, 1952)	$X = \left[ -\frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B}$
Iglesias e Chirife (Iglesias e Chirife, 1981)	$X = A + B \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)$
Kuhn (Kuhn, 1967)	$X = \left( \frac{A}{\ln(a_w)} \right) + B$
Oswin (Oswin, 1946)	$X = A \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$
Smith (Smith, 1947)	$X = A - B \cdot \ln(1 - a_w)$
Ferro Fontán (Ferro Fontán et al., 1982)	$X = \left[ \frac{C}{\ln(A/a_w)} \right]^{1/B}$
GAB (Anderson, 1946)	$X = \frac{X_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)]}$
Peleg (Peleg, 1993)	$X = A \cdot a_w^B + C \cdot a_w^D$
Halsey Modificado (Iglesias e Chirife, 1976)	$X = \left[ -\frac{\exp(A + B \cdot T)}{\ln(a_w)} \right]^{1/C}$
Henderson Modificado (Thomson et al., 1968)	$X = \left[ -\frac{\ln(1 - a_w)}{A \cdot (T + B)} \right]^{1/C}$

\*A, B, C, D, K e  $X_0$  são parâmetros; X é umidade (g água/100g matéria seca);  $a_w$  é atividade de água decimal, T é temperatura em °C.

Após discutidos os aspectos relevantes sobre as isotermas de sorção de alimentos, segue-se com a fundamentação teórica do processo de secagem de alimentos.

## 2.5 Secagem

Os principais conceitos sobre o processo de secagem serão discutidos de acordo com os autores Fellows (2000), Foust et al. (1980), Geankoplis (1986), McCabe et al. (1993) e Smith (2003), livros clássicos de operações unitárias.

A secagem de alimentos, também denominada desidratação, é o processo de aplicação de calor sob condições controladas a fim de remover grande parte da água livre presente no alimento através da evaporação da mesma. O principal objetivo dessa operação é aumentar a vida de prateleira do produto ao reduzir sua atividade de água. A secagem é, geralmente, a última etapa de uma série de operações e o produto resultante desse processo, com raras exceções, vai para a embalagem final.

A técnica de preservação está baseada na redução do teor de umidade a um nível no qual não há crescimento microbiano ou há minimização da taxa de reações químicas ou enzimáticas degradativas. Geralmente, a temperatura utilizada na secagem de alimentos não é elevada, e esse processo não é suficiente para inativar microrganismos e enzimas, mas apenas para inibir a sua ação degradativa.

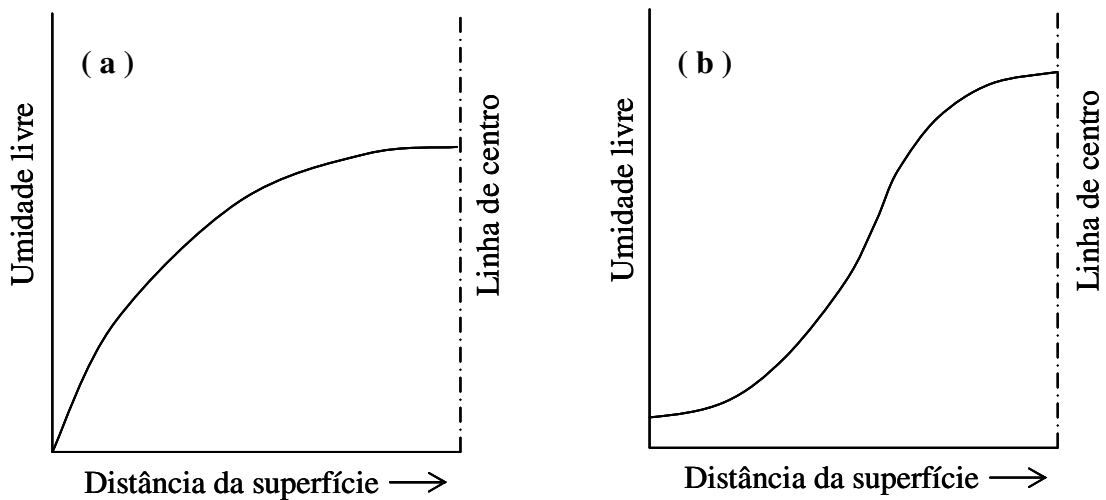
A vantagem econômica associada à operação de secagem é que, como consequência da redução de peso e volume do alimento pela retirada da água, têm-se menores custos de transporte e armazenamento. Por outro lado, a desvantagem observada é que em função da aplicação do calor durante a secagem, ocorre perda de qualidade e do valor nutricional do alimento. Para amenizar este problema, o processo deve ser otimizado para minimizar essas perdas.

Os secadores podem ser divididos, basicamente, em dois grandes grupos, dependendo da forma como o calor é transferido para o sólido. Aqueles que expõem o produto diretamente ao ar quente são denominados secadores diretos ou adiabáticos. Por outro lado, aqueles nos quais o sólido é seco indiretamente, através do contato com superfície mantida aquecida por vapor de água, são conhecidos como secadores indiretos ou não adiabáticos.

A secagem mediante ar envolve transferência simultânea de calor e de massa e quantidade de movimento, pois o ar seco e aquecido que alimenta o secador é responsável por aquecer o produto e carregar a água liberada do mesmo. Quando a resistência à transferência do vapor de água na superfície do produto para o ar é pequena, a difusão da água no interior do alimento controla a velocidade de secagem.

Não há uma única teoria de secagem aplicável a todos os tipos de materiais indiscriminadamente, em função da existência de grande variedade de produtos que são submetidos à secagem, cujo formato e condições de operação são distintos. O comportamento de secagem de sólidos porosos e os não porosos, por exemplo, difere no mecanismo de migração da umidade tanto no interior do sólido quanto para o ar em contato com a superfície.

A Figura 2.3 mostra a distribuição da umidade livre no interior de um sólido em função da distância da superfície, separando o comportamento observado para sólidos não porosos (Figura 2.3-a) e para sólidos porosos (Figura 2.3-b). A distribuição da umidade no interior de um sólido não poroso, representado na Figura 2.3-a, é característico da transferência de massa por difusão. Nesse caso, a resistência à passagem da água contida na superfície do produto para o ar é negligenciável e a difusão no interior do sólido controla a velocidade de secagem. A difusão é típica de produtos de secagem lenta.



**Figura 2.3:** Distribuição da umidade em (a) sólido não poroso e (b) sólido poroso.

FONTE: McCabe et al., 1993.

Os sólidos porosos, por sua vez, não compartilham da solução anterior para os problemas de secagem, pois a transferência da água é feita por capilaridade. A distribuição da umidade típica no interior desse tipo de sólido, submetido à secagem em ambos lados, corresponde ao gráfico apresentado na Figura 2.3-b. Os materiais porosos possuem uma rede complexa de poros interconectados e canais de diferentes larguras. Na superfície, conforme a água é removida por vaporização, um menisco é formado no poro, e a força capilar obtida é a força motriz para o movimento da água através do poro até a superfície.

A equação governante de transferência de massa unidimensional para placa plana e  $D_{AB}$  constante, considerando apenas difusão molecular é dada por:

$$\frac{dX}{dt} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 X}{dz^2} \quad (2.15)$$

onde  $X$  é a umidade do alimento em base seca,  $D_{AB}$  é a difusividade mássica da substância A no meio B,  $z$  é a variável espacial e  $t$  é a variável temporal.

A solução da equação diferencial acima requer duas condições de contorno e uma condição inicial, bem como o valor da difusividade mássica do produto. Para os casos mais simples, nos quais  $D_{AB}$  constante e umidade inicial do alimento uniforme, a solução obtida da Equação 2.15 é:

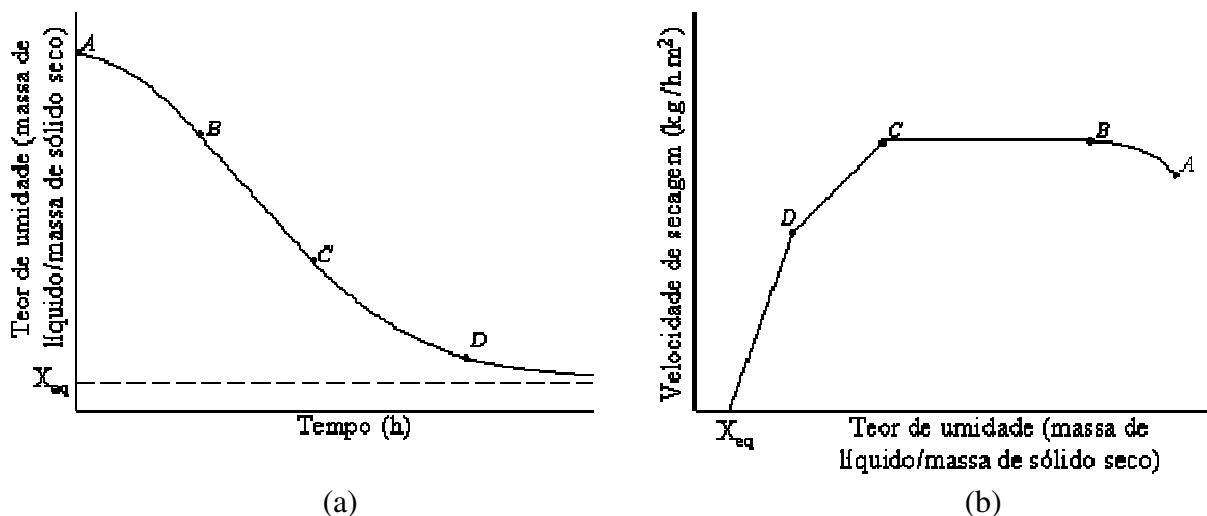
$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \left( e^{-D_{AB} \cdot t \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2} + \frac{1}{9} \cdot e^{-9 \cdot D_{AB} \cdot t \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2} + \frac{1}{25} \cdot e^{-25 \cdot D_{AB} \cdot t \cdot \left(\frac{\pi}{l}\right)^2} + \dots \right) \quad (2.16)$$

onde  $X$  é a umidade do produto no tempo  $t$ ,  $X_{eq}$  é a umidade de equilíbrio nas condições de secagem,  $X_0$  é a umidade inicial e  $l$  é a espessura total da placa submetida à secagem nos dois lados.

### 2.5.1 Taxa de secagem

Os procedimentos experimentais para determinação de curvas de secagem de produtos sólidos estão descritos por Geankoplis (1986). A amostra deve ser acomodada em uma bandeja, de forma a cobrir toda sua base, para que toda superfície do produto fique exposta ao ar de secagem. O monitoramento da perda de peso da amostra deve ser feito em intervalos de tempo pré-definidos, com a utilização de balança acoplada ao gabinete de secagem. Para que os resultados obtidos possam ser reproduzidos, os experimentos devem ser realizados sempre sob as mesmas condições. Isso quer dizer que o tipo de bandeja, a altura do leito de sólido, bem como a velocidade, temperatura e direção do ar de secagem devem ser sempre os mesmos, a fim de simular um processo em condições constantes.

O comportamento geral de um sólido submetido à secagem, sob condições de temperatura e umidade relativa fixas, tende a seguir um padrão. A Figura 2.4 (a) representa os diferentes estágios de secagem que podem ser obtidas ao longo do tempo, enquanto a Figura 2.4 (b) representa os diferentes comportamentos de velocidade de secagem em função do teor de umidade do produto.



**Figura 2.4:** (a) Teor de umidade em função do tempo em uma curva de secagem típica em condições constantes de secagem, (b) Curva de taxa de secagem em função do teor de umidade.

FONTE: Foust et al., 1983.

No início do processo, a temperatura do sólido em contato com o ar de aquecimento prontamente tende a ajustar-se, atingindo o estado estacionário. Antes, porém, há um período de transição, correspondente à curva AB da Figura 2.4, que pode ocorrer à taxa crescente ou decrescente. O estado estacionário é atingido com a alteração tanto da temperatura do sólido quanto da taxa de secagem. A temperatura da superfície e do interior do sólido molhado passa a ser a temperatura de bulbo úmido do gás de aquecimento. Caso o produto esteja aquecido no

início do processo, possivelmente o período AB não exista e a taxa de secagem, então, inicia diretamente no ponto B.

No tempo correspondente ao ponto B, a temperatura do sólido se estabiliza e passa ao denominado período de secagem a taxa constante, representado pelo segmento de curva BC. Nessa etapa, a superfície do sólido está saturada de água e a secagem ocorre como se fosse a evaporação de uma massa de líquido. A água proveniente do interior do sólido substitui a água retirada da superfície, mantendo a taxa de secagem constante. O mecanismo de migração da massa de água varia de acordo com o tipo de sólido. No caso de sólidos porosos, o transporte é controlado pela tensão superficial e pelas forças de gravidade no interior do sólido. Por outro lado, o movimento da água nos sólidos fibrosos ou amorfos é devido à difusão através do sólido. Existem casos em que o período de secagem à taxa constante é curto ou, ainda, imperceptível. Essa etapa acaba na umidade crítica (ponto C), cujo teor de umidade é insuficiente para suprir a superfície e mantê-la úmida. Dessa forma, a umidade crítica corresponde ao teor de umidade a partir do qual a velocidade de migração de água do interior do produto até a sua superfície é menor do que a velocidade de retirada de água da superfície do produto através do ar de secagem.

A partir do ponto C, tem-se o primeiro período de secagem a taxa decrescente, na qual a temperatura do sólido aumenta à proporção que e a taxa de secagem decresce gradativamente, conforme a curva entre os pontos CD. A velocidade de remoção de umidade nessa etapa é inferior aos demais períodos, pois a superfície do sólido vai, gradativamente, empobrecendo em umidade. A taxa com que a água migra do interior do sólido para a superfície é menor do que a taxa com que a massa de água é retirada da superfície.

No ponto D, inicia o segundo período de secagem a taxa descendente. A evaporação ocorre a partir do interior do sólido até o ponto em que cessa a secagem. No final dessa etapa, a taxa de secagem tende a zero quando a umidade aproxima-se da umidade de equilíbrio. A umidade de equilíbrio de um produto é definida como sendo o menor teor de umidade atingível, dadas as condições às quais está submetido no processo de secagem. É atingido quando a pressão de vapor sobre o sólido é igual à pressão parcial do vapor do gás secante na alimentação. Às vezes, a descontinuidade apresentada entre as duas taxas de secagem descendentes não é perceptível.

### **2.5.2 Modelos de secagem**

Os experimentos de secagem de alimentos, muitas vezes, são realizados com amostras de diferentes lotes ou de um processo contínuo, as quais necessariamente não apresentam o mesmo teor de umidade inicial ao longo de todo o experimento. A necessidade de utilizar uma variável que seja capaz de indicar a variação de umidade do produto, independentemente da umidade inicial do mesmo, é interessante para esse tipo de situação.

Assim, foi definida a umidade adimensional (W):

$$W = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (2.17)$$

onde  $X$  é umidade do produto,  $X_0$  é umidade inicial e  $X_{eq}$  é umidade de equilíbrio.

O numerador da razão (Equação 2.17) representa a quantidade de água livre a retirar num tempo  $t$ , enquanto o denominador refere-se à quantidade total de água que pode ser removida no processo naquelas condições de operação. Os modelos de secagem utilizam o conceito de umidade adimensional em função do tempo total de secagem.

Os dados obtidos nos experimentos de secagem, comumente, são ajustados a diferentes modelos, tais como o Modelo Exponencial, Modelo de Page e Modelo Logarítmico, respectivamente dados por:

$$W = k_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (2.18)$$

$$W = \exp(-k_1 \cdot t^{k_2}) \quad (2.19)$$

$$W = \exp(-k_1 \cdot t) \quad (2.20)$$

onde  $W$  é umidade adimensional,  $k_1$  e  $k_2$  são constantes a serem determinadas e  $t$  é variável temporal.

Após a apresentação dos conceitos de secagem, segue-se com a discussão sobre a transição vítrea de alimentos e sua importância na estabilidade dos produtos.

## 2.6 Transição vítrea de alimentos

O termo sólido faz referência ao estado de agregação no qual a substância possui volume e forma definidos. A estrutura do sólido, no entanto, pode variar entre a simples forma amorfa e a complexa estrutura cristalina, dependendo da geometria envolvida. A fundamentação teórica que será apresentada sobre as diferentes estruturas dos sólidos e a transição vítrea dos alimentos está baseada nos autores Fellows (2000), Hartel (2001), Aguilera (1999) e Brady e Humiston (1996).

A maioria das substâncias forma cristais quando são submetidas à cristalização. Os cristais formados têm tamanhos variados e apresentam formas altamente regulares e simétricas, resultado da repetição de um arranjo ordenado dos átomos, moléculas ou íons que o formam. Porém, algumas substâncias, ao serem resfriadas, têm a mobilidade de suas moléculas reduzidas antes que elas possam se arranjar em posições cristalinas, formando estruturas sólidas de forma irregular sem ordenação espacial, caracterizando o estado amorfo. Os materiais amorfos podem existir nos estados vítreo ou borrachoso.

Em função da alta viscosidade em que se encontra o produto no estado vítreo, as menores moléculas do alimento perdem sua mobilidade translacional e os movimentos moleculares se restringem a vibrações e à rotação em uma pequena faixa, de tal forma que o produto líquido se comporta como sólido. O estado borrachoso, também conhecido como

estado plástico, se caracteriza pelo aumento considerável na mobilidade molecular devido à queda na viscosidade.

A zona de transição vítrea é a faixa de temperatura acima da qual o material perde sua característica sólida e começa a escoar. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), geralmente caracterizada pelo ponto médio da zona de transição vítrea, é um importante parâmetro relacionado com a estabilidade do produto. Na transição vítrea, ocorre transição do produto para o estado vítreo, no qual é mantida a desordem característica do estado líquido. A transição é dependente, basicamente, da composição química e do teor de umidade do alimento. A determinação mais comum da transição vítrea de alimentos é pelo método DSC (differential scanning calorimetry), o qual detecta a mudança da capacidade calorífica que ocorre na transição vítrea.

Os alimentos passam a apresentar comportamento plástico quando seus compostos hidrofílicos são hidratados. A água no alimento age como plastificante, atuando diretamente no aumento da plasticidade e flexibilidade do produto, uma vez que enfraquece as forças intermoleculares entre as macromoléculas., causando drástica redução da temperatura de transição vítrea dos sólidos amorfos.

O conhecimento sobre a transição vítrea possibilita o controle da cristalização do produto. O exemplo clássico da aplicação em alimentos refere-se às balas duras, que nada mais são do que açúcares em estado vítreo resultante da mistura de sacarose e xarope de milho. A cristalização é indesejada durante o armazenamento, pois há alterações indesejadas nas propriedades de dureza e textura. Para ocorrer a cristalização, por exemplo, é necessária considerável mobilidade molecular, o que não acontece no estado vítreo.

O estado vítreo pode ser atingido de diversas formas. Uma delas é mediante o rápido resfriamento de soluções altamente concentradas, como no caso da produção de balas duras. Neste caso, as moléculas de açúcar não têm tempo de poderem se rearranjar em uma estrutura cristalina. Outra forma de produção de substâncias vítreas é mediante a secagem rápida de uma solução, da mesma forma que ocorre com o leite em pó seco em *spray drier*. Outra possibilidade para atingir o estado vítreo é pela fusão do produto, como na produção de algodão-doce. Nesse processo, o cristal de sacarose é aquecido no equipamento até fundir e, então, passa ao estado vítreo no momento em que resfria rapidamente em contato com a temperatura ambiente.

Produtos armazenados abaixo de sua temperatura de transição vítrea são estáveis por longo período, desde que a absorção de água pelo mesmo seja prevenida. Em geral, as reações ou processos governados por transferência de massa ou difusão não ocorrem ou acontecem em taxas muito baixas no estado vítreo. Os produtos que têm temperatura de transição vítrea próximas da temperatura ambiente são menos estáveis, pois ligeiras modificações na temperatura de armazenamento ou teor de umidade podem provocar perda de características desejáveis do produto.

Com base nisso, pode-se considerar que a estabilidade do alimento deve ser predita tanto pela termodinâmica do produto ( $a_w$ ) quanto pela mobilidade das suas moléculas ( $T_g$ ). O

conceito de atividade de água, conforme exaustivamente mencionado, permite a previsão de deterioração através da atividade microbiológica e das reações químicas, enquanto o conceito de temperatura de transição vítrea é útil na previsão das propriedades físicas e das reações químicas limitadas pela difusão.

### 2.6.1 Determinação de temperatura de transição vítrea

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é um método associado às mudanças de energia e se constitui como uma ferramenta para a identificação e caracterização de materiais.

As mudanças dos efeitos térmicos registrados nos termogramas são devidas às mudanças físicas correspondentes às transições de primeira ordem (fusão,-recristalização, evaporação-condensação) e as de segunda ordem (transição vítrea de materiais amorfos), como se mostra na Figura 2.5.

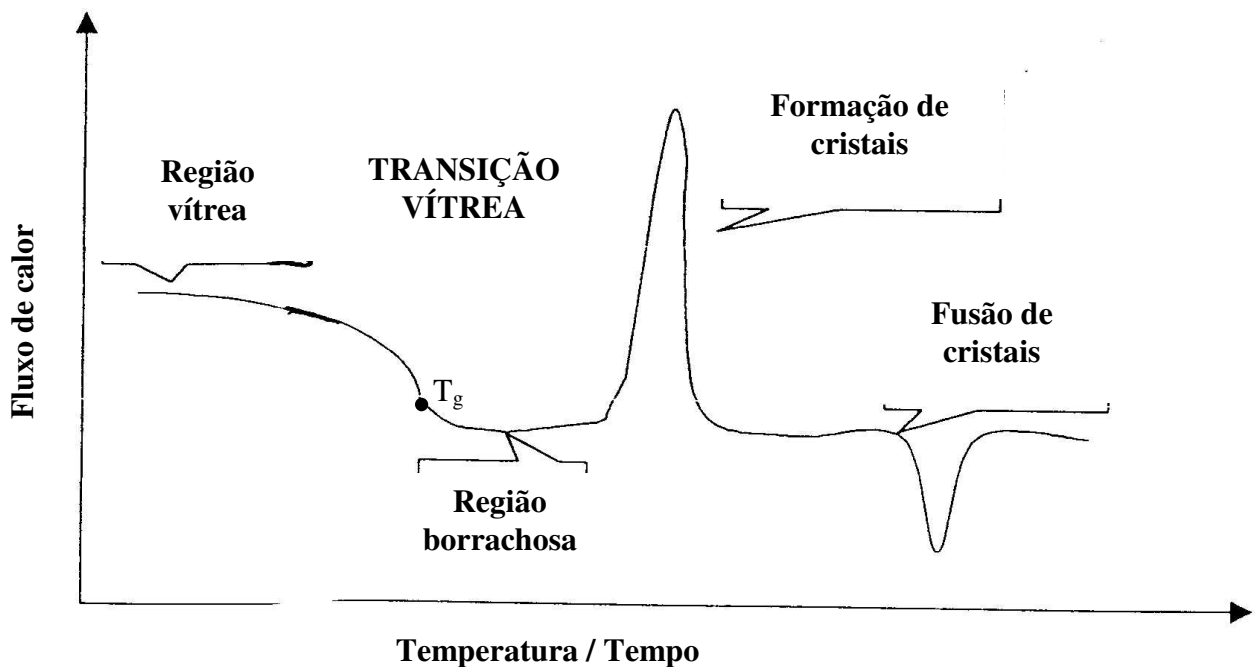


Figura 2.5: Termograma típico de açúcar liofilizado



## Capítulo 3

### Revisão bibliográfica

Neste capítulo, será apresentada uma revisão dos trabalhos publicados nos últimos anos que contenham informações a respeito de isotermas de sorção, propriedades termodinâmicas, secagem e transição vítrea de alimentos em geral.

#### 3.1 Isotermas de sorção

Os trabalhos publicados sobre isotermas de sorção estão cada vez mais numerosos e freqüentes nos periódicos da área de alimentos. Diferentes alimentos estão sendo estudados com a finalidade de caracterizá-los e entendê-los sob diferentes pontos de vista, sempre visando o melhoramento tecnológico de seu processamento, armazenagem e embalagem.

A metodologia experimental empregada para determinação de isotermas de sorção não sofre variação significativa entre os autores, embora sejam percebidas algumas sutilezas. A maior diferença encontrada nos estudos de isoterma de sorção é o tratamento matemático aplicado aos resultados, o qual varia desde a escolha dos modelos matemáticos até a função objetivo do ajuste desses modelos.

Nessa seção serão apresentadas as informações contidas em diversos trabalhos publicados que são relevantes para a metodologia de determinação de isotermas de sorção e os resultados obtidos para diferentes alimentos.

##### **3.1.1 Metodologia de determinação de isotermas de sorção**

O método gravimétrico de determinação de isotermas de sorção é o mais utilizado nos trabalhos publicados, pois a metodologia é simples, não apresenta grande custo com equipamentos e reagentes e pode ser aplicada nos estudos em ampla faixa de temperatura. Durante muito tempo, diversos autores utilizaram o método gravimétrico em seus trabalhos

sobre isotermas de sorção sem que o procedimento experimental fosse padronizado. Assim, na comparação dos resultados entre dois diferentes trabalhos, a diferença observada entre as isotermas poderia ser atribuída à variação do próprio produto, ao projeto de equipamentos ou ainda aos procedimentos experimentais.

Com o intuito de padronizar a metodologia de determinação de isotermas de sorção, foi realizado um programa de pesquisa colaborativa sobre estudo de propriedades físicas de alimentos no Projeto COST 90 (Wolf et al., 1984). Neste programa, trinta e dois laboratórios de onze países determinaram a isoterma de sorção à 25°C de celulose monocristalina e amido de batata, seguindo as mesmas instruções quanto ao uso de equipamentos e matérias e aplicação de métodos.

No procedimento experimental sugerido, eram utilizadas soluções aquosas saturadas para fornecer a umidade relativa desejada no interior de frascos herméticos de um litro de capacidade, de acordo com os valores fornecidos por Greenspan (1977). No estudo publicado por este autor, comumente citado em outros trabalhos, foram compilados dados de umidade relativa de vinte e oito soluções binárias aquosas saturadas em equilíbrio com o ar em diferentes temperaturas e esses dados, então, foram utilizados para ajustar equações polinomiais de até quatro coeficientes, as quais permitem calcular o valor da umidade relativa de determinada solução saturada em equilíbrio com o ar para um amplo intervalo de temperatura.

Seguindo com a metodologia proposta no Projeto COST 90, o produto (quintuplicata) era colocado no interior de recipientes (25mm x 25mm) acomodados em cima de tripé na parte inferior do frasco contendo a solução aquosa saturada. O frasco era, então, imerso em banho termostático com temperatura controlada até atingir o equilíbrio.

O resultado final de isotermas de sorção de celulose monocristalina e amido de batata obtido pelos diferentes laboratórios foi analisado estatisticamente. A conclusão do trabalho foi que aqueles laboratórios que seguiram os procedimentos práticos sugeridos, ou que fizeram pequenas e aceitáveis modificações, foram capazes de obter resultados sem diferença significativa. Assim, a metodologia proposta pelo Projeto COST 90 passou a ser utilizada nos trabalhos de determinação de isotermas de sorção para que os resultados obtidos por diferentes autores pudessem ser comparados, descartando a influência da diferença entre equipamentos e procedimentos experimentais.

### **3.1.2 Isotermas de sorção de alimentos**

O comportamento dos alimentos com relação à umidade do ar ao seu redor é descrito pela isoterma de sorção, a qual fornece a relação entre a umidade do produto e a atividade de água correspondente a uma determinada temperatura. Em todos os trabalhos consultados nessa seção, as isotermas de sorção apontaram o aumento da umidade de equilíbrio do produto à medida em que a atividade de água aumentava.

Nos estudos de caracterização de alimentos, as isotermas de sorção estão sendo determinadas em uma ampla faixa de temperaturas, dependendo da aplicação prática desejada. Nos casos onde se pretende obter informações importantes para armazenamento do produto, costuma-se utilizar temperaturas próximas à temperatura ambiente ou temperatura de resfriamento. Em outros casos, como na aplicação na otimização de condições de secagem, é comum empregar temperaturas mais elevadas, correspondendo àquelas nas quais o produto costuma ser submetido durante a etapa de secagem.

Chauca et al. (2004) determinaram as isotermas de sorção de banana a partir da atividade de água 0,65 e nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, que são as mesmas temperaturas nas quais realizaram a secagem do produto. Para a mesma atividade de água, quanto maior a temperatura de secagem, maior a umidade de equilíbrio da banana. Os autores optaram por ajustar apenas um modelo polinomial de terceiro grau a todos os dados experimentais, desconsiderando modelos matemáticos mais conhecidos (Tabela 2.1). O resultado satisfatório do ajuste do modelo foi apresentado pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) 0,960.

A fim de obter informações relevantes para a etapa de secagem de gergelim, produto rico em óleo (45%) e proteína (25%), Aviara et al.(2002) determinaram isotermas de dessorção para atividade de água superior a 0,5 nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. Entre quatro modelos de isotermas de sorção, o modelo de Halsey Modificado (dependente da temperatura) foi aquele que ajustou adequadamente os valores de umidade de equilíbrio. O critério para a escolha do melhor modelo levou em consideração o erro médio relativo, que correspondeu a 2,36%. Ao contrário do trabalho sobre banana, citado anteriormente, para uma dada atividade de água, o valor de umidade de equilíbrio de gergelim era tão maior quanto menor a temperatura estudada.

O estudo das isotermas de sorção de pimenta vermelha, realizado por Kaleemullah e Kailappan (2004), auxilia no entendimento do comportamento do produto durante seu armazenamento e processamento. Foram determinadas, separadamente, isotermas de adsorção e dessorção nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Dez modelos matemáticos de isotermas foram ajustados, mas, baseado no erro médio relativo, na distribuição de resíduos e no coeficiente de correlação, os modelos de Halsey modificado e Kaleemullah para a adsorção e os modelos de Oswin modificado e Kaleemullah foram os mais adequados para prever os dados experimentais. A umidade de equilíbrio da pimenta decresce com o aumento da temperatura, pois, segundo os autores, quando maior a temperatura a qual o produto está submetido, maior é a pressão de vapor da água no interior da pimenta e há aumento da transferência da água de dentro do alimento para o ar que o circunda.

Moreira et al. (2005) apresentaram estudo de isotermas de adsorção e dessorção de nabo, que é um alimento rico em fibras (57%) e proteína (40%) considerando base seca, pois apresenta umidade superior a 93%. Uma vez que é um produto sazonal, a determinação das condições ótimas de armazenamento do nabo permite a sua disponibilidade durante a entressafra. Nos experimentos realizados, o modelo de Peleg foi o único ajustado, pois, geralmente, fornece uma boa representação das isotermas de sorção de alimentos. Foram determinadas as isotermas nas temperaturas de 25, 40 e 55°C, separadamente, para as folhas e para o talo do nabo. Para as duas porções do produto, foi observado aumento da umidade de

equilíbrio com o decréscimo da temperatura, para uma dada atividade de água, indicando que maiores níveis de energia das moléculas de água e as alterações no produto induzidos pela temperatura acabam diminuindo a capacidade higroscópica do produto. Com isso, concluem que alimentos armazenados em baixas temperaturas podem ser preservados com maior teor de umidade.

No trabalho de Corzo e Fuentes (2004), foram estudadas isotermas de sorção da farinha dos grãos cozidos de feijão guandu e feijão-de-porco nas temperaturas de 18, 28, 38 e 48°C. Feijão guandu e feijão-de-porco são alimentos importantes na dieta da população dos países tropicais em desenvolvimento, pois possuem elevado valor nutricional, já que seu teor de proteína é de 22 e 31% (b.s.), respectivamente, e o teor de carboidratos é em torno de 71 e 60% (b.s.) respectivamente. Apenas três modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de sorção dos produtos e, baseado nos valores do coeficiente de correlação, superiores a 0,98 em todos os casos, o modelo de Raitti Crapiste e Rotstein (seis parâmetros) foi considerado eficiente na predição da sorção das farinhas dos feijões em estudo. Para o feijão-de-porco, em particular, houve cruzamento das isotermas a partir da atividade de água 0,8, momento a partir do qual a umidade de equilíbrio passou a ser tão maior quanto maior a temperatura.

Um produto obtido pela cocção de suco de uva misturado com farinha de trigo, similar a um tablete mastigável e comum na Turquia, foi objeto de estudo de Kaya e Kahyaoglu (2005). Foram determinadas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 15, 25 e 35°C em toda a faixa de atividade de água (0,06-0,98), as quais foram ajustadas pelos modelos de GAB, Oswin, Halsey e Peleg. A umidade de equilíbrio aumentou sutilmente até atividade de água 0,5, sendo que a partir desse valor houve crescimento acentuado da umidade, passando de cerca de 20% (b.s.) na temperatura de 15°C e atividade de 0,6 para 140% (b.s.) na mesma temperatura e atividade de água próxima da unidade. Os autores sugerem que esse comportamento é devido à dissolução gradual dos açúcares contidos no alimento (teor de carboidratos de aproximadamente 85%), que leva à alteração da sua estrutura cristalina ao estado amorfo e ao aumento do número de sítios ativos pelo inchamento dos biopolímeros. Houve cruzamento das isotermas a partir da atividade de água 0,5, quando a maior umidade de equilíbrio passou a corresponder à isoterma de maior temperatura. Os modelos de GAB, Haley e Peleg foram os que melhor ajustaram os dados experimentais.

Ajibola et al. (2003) estudaram as características de sorção de caupi, uma espécie de feijão cultivado em clima quente, cuja composição aproximada é de 25% de proteína, 60-69% de açúcares solúveis, 18% de fibra e 26% de lipídios em base úmida. Foram obtidas curvas de isotermas de sorção a 40, 50, 60, 70 e 80°C num intervalo de umidade entre 4,5 e 22,2% em base seca. Conforme esperado, a umidade do produto aumentou com o decréscimo da temperatura e com o aumento da umidade relativa. O modelo que melhor predisse os valores de umidade de sorção de caupi foi Henderson Modificado (Tabela 2.1).

A partir dos modelos de isoterma de sorção de GAB e BET (Tabela 2.1), pode-se determinar o valor da umidade de monocamada ( $X_0$ ) do produto. A umidade de monocamada de um alimento geralmente aumenta com o decréscimo da temperatura. O trabalho apresentado por Aviara et al. (2004), por exemplo, mostra que a umidade de monocamada de

gergelim nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C foram 4,12, 3,94, 3,61 e 3,15% (base seca) respectivamente. No caso de batata (McMinn e Magee, 2003), a umidade de monocamada obtida foi de 6,16, 5,26 e 3,66% (base seca) em experimentos de adsorção nas temperaturas de 30, 45 e 60°C respectivamente. Para caupi, produto rico em proteína, a umidade de monocamada foi de 5,68 e 4,35%, respectivamente, nas temperaturas de 40 e 80°C (Ajibola et al., 2003).

Apresentados alguns exemplos de estudos realizados recentemente sobre isotermas de sorção de alimentos, passa-se agora à apresentação dos trabalhos publicados sobre propriedades termodinâmicas de alimentos.

## **3.2 Propriedades termodinâmicas**

As propriedades termodinâmicas são calculadas a partir dos modelos matemáticos de isotermas de sorção e, embora já tenham sido publicados inúmeros artigos a respeito do comportamento de sorção de alimentos, o estudo termodinâmico não é relatado com tanta frequência. Ultimamente, porém, mais trabalhos sobre as características termodinâmicas de alimentos têm sido disponibilizado para a comunidade científica.

De acordo com a interpretação de Aviara et al. (2004), as propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água com sua respectiva pressão parcial e são importantes na análise dos fenômenos de transporte de massa e calor durante a secagem. A partir dessas propriedades, pode-se determinar a umidade final na qual o alimento deve ser seco para que seja obtido um produto estável, assim como calcular a energia necessária para remover uma determinada quantidade de água do alimento.

Nessa seção, serão apresentados resultados sobre entalpia e entropia diferenciais de alimentos. Outras propriedades, como temperatura iso-cinética, energia livre de Gibbs e a teoria compensatória entalpia-entropia serão citadas diretamente no capítulo de resultados, pois há pouca bibliografia disponível a respeito desses assuntos.

### **3.2.1 Entalpia diferencial**

Conforme publicado por Aviara et al. (2004), a entalpia diferencial de gergelim diminui com o aumento da umidade do produto, tendendo assintoticamente a zero para valores de umidade superiores a 12% (b.s.). A entalpia diferencial é máxima próximo da umidade de monocamada do produto, cerca de 700 Jg<sup>-1</sup> a 3% de umidade (b.s.), mas diminui rapidamente a aproximadamente 100 Jg<sup>-1</sup> quando o produto atinge 4% de umidade (b.s.).

O estudo do calor de sorção das farinhas dos grãos pré-cozidos de feijão guandu e feijão-de-porco foi realizado por Corzo e Fuentes (2004), que mostram que quanto menor a umidade dos produtos, maior o calor de sorção calculado, indicando a forte ligação das moléculas de água ao produto. Por outro lado, conforme a umidade do produto aumentava, a partir de 15% (b.s.), o calor de sorção tendia à zero. O calor de sorção da farinha de feijão guandu (valor máximo aproximado de 26 kJ/mol a 10% de umidade em b.s.) foi superior

àquele obtido para feijão-de-porco (valor máximo aproximado de 19 kJ/mol a 10% de umidade em b.s.).

O calor de sorção do produto obtido pela cocção de suco de uva misturado com farinha de trigo foi calculado por Kaya e Kahyaoglu (2005). Próximo da umidade de monocamada (~10% em b.s.), o calor de sorção apresentou valor máximo, cerca de 40 kJ/mol, correspondente à maior energia necessária para remoção da água ligada no alimento. O aumento da umidade do produto é acompanhado pelo decréscimo do calor de sorção, devido à redução das interações entre água e alimento. Os autores ainda ajustaram adequadamente uma equação exponencial de dois parâmetros aos dados de calor de sorção cujo coeficiente de correlação foi 0,998.

McMinn e Magee (2003) calcularam a entalpia diferencial de batata a partir dos dados de sorção entre 30 e 60°C e verificaram que o calor de sorção aumentou com o decréscimo da umidade do produto. A explicação sobre o comportamento de sorção da batata foi explicado baseado na diferença da força de ligação da água com o produto. No processo de adsorção, inicialmente, a água adsorvida ocupa os sítios ativos mais polares presentes na superfície do produto. Progressivamente, ocorre ocupação dos sítios menos disponíveis, cuja energia de ligação com a água requer menor energia de ativação. Conforme o teor de água do alimento aumenta significativamente, a entalpia diferencial de sorção tende a valores mínimos, indicando que a água está disponível e livre.

A entalpia diferencial de sorção obtida por Ajibola et al. (2003) no seu estudo sobre feijão caupi (teor de proteína de 25% em base seca) apresentou o mesmo comportamento já citado para os demais autores. Para valores reduzidos de umidade do produto, próximo da umidade de monocamada de ~5%, a entalpia diferencial atinge o valor máximo de 750kJ/kg.

### **3.2.2 Entropia diferencial**

Kaya e Kahyaoglu (2005) estudaram a entropia diferencial do produto obtido pela cocção de suco de uva misturado com farinha de trigo. Seus resultados indicaram uma elevada dependência da entropia diferencial com a umidade do alimento, de forma que próximo da umidade de monocamada (~10% em b.s.), a entropia é de 9 J/mol.K e tende assintoticamente a 1 J/mol.K para umidade a partir de 70% (b.s.). Um modelo polinomial de dois parâmetros (coeficiente angular “a” e grau “b”) foi ajustado com sucesso aos valores experimentais de entropia diferencial, obtendo coeficiente de correlação de 0,995.

A entropia diferencial de batata foi calculada por McMinn e Magee (2003) na faixa de temperatura de 30 a 60°C. No experimento de dessorção, os valores foram levemente superiores aos de adsorção, sendo todos adequadamente preditos por equação polinomial de dois parâmetros. Para o menor valor de umidade calculado, cerca de 2% em b.s., a entropia diferencial foi de aproximadamente 230 J/mol.K, tendendo a 30 J/mol.K para umidade superior a 17%.

### 3.3 Secagem

Uma das principais motivações para a realização de trabalhos sobre secagem de alimentos é obter informações técnicas sobre o produto que possam ser utilizadas na otimização do processo de secagem, de forma a garantir a qualidade que satisfaça as exigências da legislação e dos consumidores.

As condições de operação nos experimentos de secagem variam muito entre os trabalhos publicados, pois dependem, principalmente, das características de termorresistência do produto. Chauca et al. (2004), por exemplo, secaram bananas inteiras em secador de bandeja nas temperaturas de 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de 1,5 m/s. O tempo necessário para reduzir a umidade do produto de 78% para 23% (base úmida), equivalente à redução de umidade adimensional de 1 para 0,3, foi de 51, 36 e 30 horas, respectivamente, nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. A explicação dada pelos autores é que quanto maior a temperatura do ar, maior a taxa de evaporação de água, ou seja, mais rápida é a secagem do produto.

Akanbi et al. (2006) realizaram a secagem de fatias de tomate com ar aquecido nas temperaturas de 45, 60 e 75°C e velocidade de 0,13 ms<sup>-1</sup>. O fluxo de ar utilizado foi descendente e perpendicular à fatia de tomate e o monitoramento do peso da amostra foi realizado em intervalos de 5 minutos durante a primeira hora, 15 minutos na segunda hora e 30 minutos a partir de então e até que fosse atingido o equilíbrio. A umidade de equilíbrio calculada foi de 18%, 11% e 10% (b.s.) nas temperaturas de 45, 60 e 75°C respectivamente. O produto obtido no final da secagem à 45°C apresentou textura suave, enquanto as amostras resultantes da secagem nas temperaturas de 60 e 75°C eram duras, apresentavam encolhimento considerável e estavam mais suscetíveis ao escurecimento. Com relação à análise dos dados de secagem, foi verificado três zonas de taxa decrescente controladas pela difusividade, com valores de difusividade mássica variando entre 4,14 a 7,48 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 45°C e entre 4,41 e 12,27 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 75°C.

Estudos a respeito da semente de tomate, resíduo originado no processamento industrial do tomate e que vem sendo estudado com vistas ao seu reaproveitamento, foram realizados por Sogi et al. (2003). A secagem foi realizada nas temperaturas de 50, 70 e 90°C e a velocidade do ar não foi citada e nem regulada ao longo dos experimentos. Foi observado apenas taxa de secagem decrescente, comportamento característico de processo controlado pela difusão, o qual é comumente verificado para alimentos. A redução do teor de umidade do produto foi de 268% (b.s.) para 10% (b.s.), para o tempo total de, aproximadamente, 4,5, 7,5 e 11 horas nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, respectivamente, indicando que o aumento da temperatura de secagem reduz significativamente o tempo total do processo. A equação de Page foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de secagem de semente de tomate.

A cinética de secagem de alho foi o tema de estudo de Pezzutti e Crapiste (1997); o experimento consistiu na secagem de fatias de alho com espessura de 1, 2 e 3 mm, nas temperaturas de 45, 60 e 75°C, com ar de secagem nas velocidades de 2, 3 e 4 m/s e umidade relativa de 5, 30 e 50%. Observaram que a taxa de secagem aumenta à medida que a temperatura e velocidade do ar também aumentam e que a influência da umidade relativa foi

quase negligenciável. Por outro lado, a taxa de secagem foi extremamente dependente da espessura da fatia de alho, indicando a importância da resistência interna do alimento à migração das moléculas de água, a qual é devida à difusão de líquido e vapor e ao fluxo capilar. As maiores taxas de secagem foram obtidas à temperatura de 75°C, 5% de UR, 1 mm de espessura da fatia de alho e velocidade do ar de secagem de 4 m/s.

Chauca et al. (2004) estudaram a secagem de bananas submetidas a temperaturas de 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de 1,5 m/s. A umidade inicial do produto era aproximadamente 78% (b.s.) e para atingir a umidade de 23,5% (b.s.), correspondendo à umidade adimensional 0,3, foram necessárias 30, 36 e 51 horas para as temperaturas de 70, 60 e 50°C. Os autores utilizaram o modelo exponencial para prever a umidade de banana ao longo do tempo de secagem sob as diferentes condições de temperatura do ar de secagem satisfatoriamente.

Um trabalho mais completo sobre secagem, no qual é realizado o estudo da influência da variação de parâmetros de secagem de PTS foi feito por Cassini et al. (2006a). Foram avaliados os fatores de processo: temperatura (90, 110 e 130°) e velocidade (100, 125 e 150 cms) do ar de secagem e altura de produto (2,5 e 5 cm para produto com diâmetro equivalente de 1,98 cm e 5 e 10 cm para produto com diâmetro equivalente a 15,26 cm). Para a PTS de menor tamanho, foi observada influência da altura de produto e temperatura do ar de secagem. Para a PTS de maior tamanho, apenas a temperatura influenciou o tempo total de secagem. O fato da secagem desses produtos ser controlada pelo processo difusivo explica a importância da temperatura do ar, cujo aumento facilita a difusão de água interna no produto. A altura de produto, por sua vez, implica na formação de uma torta compacta para o produto de menor tamanho que, quanto maior a sua altura, mais difícil a secagem da mesma.

Vários autores optam por não utilizar o valor da umidade de equilíbrio do produto no cálculo da umidade adimensional (Equação 2.17) para ajuste dos modelos de secagem, ou seja, consideram o valor de umidade de equilíbrio nas condições de estudo como sendo nulo. Essa consideração foi feita nos artigos de Chauca et al. (2004), Sogi et al. (2003), Pezzutti e Crapiste (1997).

Conforme foi dito anteriormente, é escassa a literatura sobre PTS. Os resumos apresentados de alguns estudos sobre alimentos apenas fornecem informações genéricas sobre o comportamento dos mesmos, embora tratem sobre o tema proposto para o presente trabalho. A partir de agora, serão apresentados, detalhadamente, o desenvolvimento, resultados e conclusões sobre caracterização de PTS: isotermas de sorção, curvas de secagem e transição vítrea.



## Capítulo 4

### Material e métodos

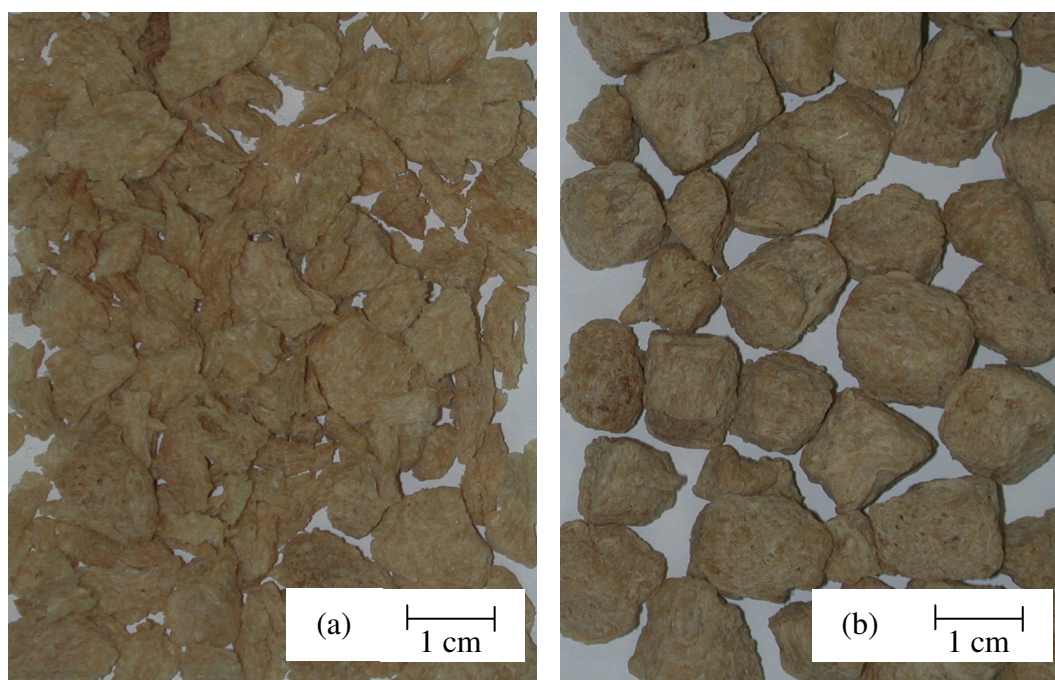
A maior parte deste trabalho foi desenvolvida nas dependências da empresa Solae do Brasil Ind. e Com. de Alimentos LTDA., situada no parque industrial de Esteio, RS. Os experimentos para determinação das isotermas de sorção foram realizados no Laboratório do Centro de Desenvolvimento Tecnológico de Alimentos da empresa, enquanto os experimentos de secagem foram realizados no secador piloto instalado na planta industrial de produção de proteína texturizada de soja da empresa.

As análises de DSC para obtenção da temperatura de transição vítrea foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 4.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada em todos os experimentos deste trabalho foi fornecida pela empresa Solae do Brasil Ind. e Com. de Alimentos LTDA.

Foram estudados dois tipos comerciais de proteína texturizada de soja, os quais diferem entre si quanto à forma e ao tamanho. A Figura 4.1 mostra as fotografias desses dois materiais. A proteína texturizada de soja tipo I (PTS I) tem forma de *flake* e a proteína texturizada de soja tipo II (PTS II) é apresentada em forma de *chunk*. Ambas apresentam composição aproximada de 53% de proteína, 31% de carboidratos, 6% de cinzas, 6% de umidade, 3% de fibra e 1% de matéria graxa, conforme especificação técnica dos produtos fornecida pela empresa.



**Figura 4.1:** Tipos de proteína texturizada de soja estudadas (a) PTS I e (b) PTS II.

#### **4.1.1 Isoterma de sorção**

Para determinação das isotermas de sorção, foram utilizadas amostras secas de PTS I e PTS II, correspondendo ao produto final já embalado, com teor de umidade em torno de 6% de umidade em base úmida. Foram utilizadas amostras sempre do mesmo lote de cada produto com a finalidade de evitar variações significativas nos resultados em função de diferenças inerentes ao processo. As amostras foram separadas em quantidades suficientes para a execução de todos os experimentos, ficando armazenadas em câmara fria a 10 °C.

#### **4.1.2 Secagem**

As amostras de PTS I e PTS II utilizadas nos experimentos de secagem foram coletadas na linha de produção, após o processo de extrusão do produto, diretamente no braço alimentador do secador. A proteína texturizada de soja utilizada, portanto, encontrava-se pré-aquecida e úmida no início da secagem, razão pela qual não foi realizada a técnica de quarteamento na amostragem. A amostra era coletada e imediatamente utilizada no experimento de secagem, pois conforme passava o tempo na preparação da amostra, diminuía a temperatura e umidade inicial da mesma.

A composição das amostras de PTS I e PTS II varia com relação à umidade inicial, pois seu processo produtivo é contínuo e pode apresentar pequenas variações nos lotes. O teor de umidade observado foi entre 18 e 26 e entre 25 e 33 g/100 g matéria seca para PTS I e PTS II respectivamente. A diferença na umidade inicial das amostras deve-se ao fato de que a produção industrial de proteína texturizada de soja é um processo contínuo e apresenta variações. Assim, não foi possível obter amostras com o mesmo teor de umidade inicial.

## **4.2 Metodologia**

As metodologias utilizadas nas análises dos produtos e aquelas empregadas nos experimentos serão apresentadas separadamente. Os assuntos tratados são as análises de composição centesimal para caracterização dos produtos, os procedimentos experimentais para determinar as isotermas de sorção, as curvas de secagem e a temperatura de transição vítrea. Nos casos de ajuste de modelos, a análise estatística dos dados também será discutida.

### **4.2.1 Análise de composição centesimal**

As análises de composição centesimal realizadas para caracterização da matéria-prima das isotermas de sorção foram teor de umidade, proteína, matéria graxa, cinzas, açúcares redutores e não-redutores e carboidrato.

A análise do teor de umidade para todos os experimentos foi realizada através da secagem da amostra em estufa a 105 °C durante 24 horas. O resultado foi obtido pela diferença de peso entre a amostra úmida e a amostra seca. O teor de proteína foi determinado pelo método Kjeldahl (AOAC 979.09) com fator de conversão nitrogênio/proteína de 6,25. A matéria graxa dos produtos foi determinada por extração Soxhlet com hexano (AOAC 963.15). A concentração de cinzas foi obtida por incineração em forno mufla a 600°C (AOAC 942.05). O teor de açúcares redutores e açúcares não-redutores foram determinados pelo método Lane-Eynon (AOAC 935.62 A). O teor de carboidrato foi calculado por diferença da composição centesimal total.

### **4.2.2 Isotermas de sorção**

O comportamento da PTS armazenada em ambientes com diferentes atividades de água foi estudado de duas formas distintas, através das isotermas de sorção estática e dinâmica.

#### **4.2.2.1 Isoterma de sorção estática**

Foram determinadas as isotermas de sorção estáticas para PTS I e PTS II nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C, utilizando, respectivamente, 8, 6, 7 e 7 níveis de atividade de água. A diferença na quantidade de pontos experimentais nas diferentes temperaturas foi devido à disponibilidade de materiais e reagentes no momento da execução desses experimentos. A metodologia utilizada na determinação das isotermas de sorção foi o método gravimétrico baseado nos procedimentos descritos pelo projeto COST 90 (Wolf, Spiess, Jung, 1984).

A Tabela 4.1 apresenta os valores de umidade relativa para cada solução aquosa saturada nas temperaturas estudadas, calculados conforme Greenspan (1977). Os índices I e II utilizados na tabela correspondem aos pontos das isotermas de sorção de PTS I e PTS II respectivamente. Os valores de umidade relativa são apresentados somente para os pontos utilizados e, portanto, a ausência de dados na tabela indica os pontos experimentais que não foram realizados.

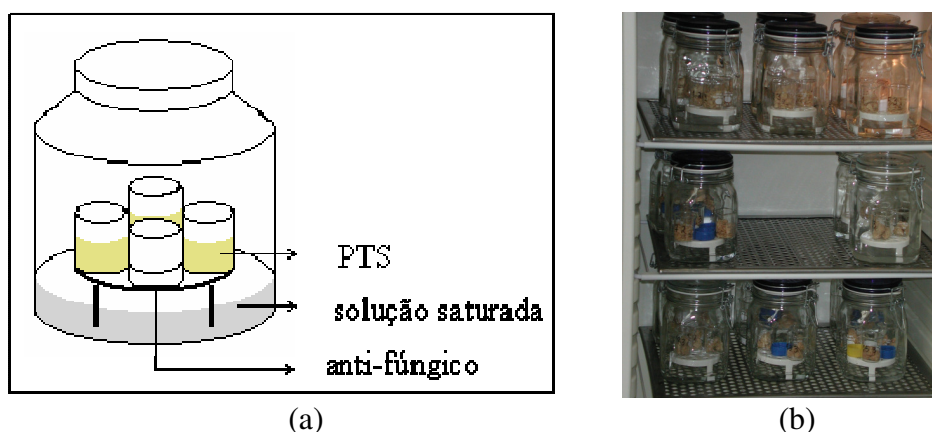
As soluções saturadas foram preparadas à temperatura ambiente, utilizando o reagente correspondente, água destilada e agitador magnético para facilitar a solubilização do soluto. Apenas as soluções preparadas para as isotermas a 30 e 40 °C foram aquecidas para garantir a saturação da mesma nas condições de estudo.

**Tabela 4.1:** Umidade relativa de soluções aquosas saturadas nas temperaturas estudadas

Soluções aquosas saturadas	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
Hidróxido de sódio	0,1023 <sup>I</sup>	-	-	-
Cloreto de lítio	0,1123 <sup>II</sup>	0,1098 <sup>I,II</sup>	0,1079 <sup>I,II</sup>	0,1056 <sup>I,II</sup>
Hidróxido de potássio	0,1235 <sup>I</sup>	-	-	0,0627 <sup>I,II</sup>
Acetato de potássio	0,2461 <sup>I,II</sup>	0,2802 <sup>I,II</sup>	-	0,3850 <sup>I</sup>
Cloreto de magnésio	0,3348 <sup>II</sup>	-	0,3245 <sup>I,II</sup>	0,3161 <sup>I,II</sup>
Carbonato de potássio	0,4315 <sup>I,II</sup>	-	0,4318 <sup>I,II</sup>	0,4319 <sup>I,II</sup>
Brometo de sódio	0,6210 <sup>I,II</sup>	0,5872 <sup>I,II</sup>	0,5460 <sup>I,II</sup>	0,4978 <sup>I,II</sup>
Iodeto de potássio	0,7212 <sup>I,II</sup>	0,6990 <sup>I,II</sup>	-	0,6609 <sup>I,II</sup>
Cloreto de sódio	0,7568 <sup>I</sup>	0,7548 <sup>I,II</sup>	0,7509 <sup>I,II</sup>	0,7469 <sup>II</sup>
Sulfato de amônio	-	-	0,7963 <sup>I,II</sup>	-
Cloreto de amônio	0,8055 <sup>I,II</sup>	-	-	0,7892 <sup>I,II</sup>
Cloreto de potássio	-	0,8511 <sup>I,II</sup>	0,8363 <sup>I,II</sup>	0,8232 <sup>I,II</sup>
Nitrato de estrôncio	0,9055 <sup>II</sup>	-	-	-

Os índices I, II correspondem aos pontos nos quais foram analisados os produtos PTS I e PTS II respectivamente.

Depois de preparadas, cerca de 100 mL de cada solução aquosa saturada foi colocada no interior de um frasco com fechamento hermético com capacidade de um litro. Esses frascos foram, então, colocados em estufa, por 48 horas, com a finalidade de ambientar a solução à temperatura de estudo. Passado esse período, foram colocadas triplicatas da amostra de cada PTS no interior de cada frasco utilizando béqueres de 30 mL. Para as soluções nas quais a atividade de água era superior a 0,5, foi utilizado timol cristalino como antifúngico, conforme recomendam diversos autores (Moreira et al., 2005 e Cassini et al., 2006 b). A representação esquemática dos frascos utilizados no experimento está apresentada na Figura 4.2 (a) e a foto dos frascos armazenados na estufa está exibida na Figura 4.2 (b).



**Figura 4.2:** (a) Representação esquemática e (b) Foto dos frascos utilizados nos experimentos para determinação das isotermas de sorção.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio nos experimentos foi determinado a 10°C, monitorando o peso das amostras contidas no pote com maior atividade de água (80,55% para PTS I e 90,55% para PTS II). De acordo com os resultados obtidos por Yanniotis e Zarmboutis (1996), quanto menor a temperatura e quanto maior a atividade de água no interior do pote, maior o tempo para alcançar o equilíbrio.

#### 4.2.2.1.1 Ajuste de modelos de sorção estática

Foram utilizados catorze modelos para ajustar os dados experimentais das isotermas de sorção estáticas: BET, Caurie, Chung-Pfost, Halsey, Henderson, Iglesias e Chirife, Kuhn, Oswin, Smith, Ferro Fontán, GAB, Peleg, Halsey Modificado e Henderson Modificado, todos já apresentados e referenciados na Tabela 2.1. No total, são oito modelos de dois parâmetros, três modelos de três parâmetros, um modelo de quatro parâmetros e dois modelos dependentes da temperatura.

A estimação dos parâmetros dos modelos foi realizada pelo método de mínimos quadrados no *software* MatLab 5.3, utilizando a função *lsqnonlin*. A função objetivo (S) minimizada foi a soma do quadrado da diferença entre os valores experimentais e preditos, dada pela equação:

$$S = \sum_{i=1}^N (y_i - y_{p,i})^2 \quad (4.1)$$

onde  $N$  é o número total de observações,  $y_i$  é a  $i$ -ésima observação e  $y_{p,i}$  é o valor predito pelo modelo correspondente à  $i$ -ésima observação. A estimação dos parâmetros também foi feita no *software* Statistica 5.0 apenas para confirmar os resultados obtidos anteriormente.

Os critérios utilizados para a escolha do modelo que melhor ajusta os dados experimentais foram o coeficiente de correlação  $R^2$ , o erro médio relativo (EMR) e o gráfico de resíduos (res). Esses dois últimos parâmetros são dados, respectivamente, por:

$$\text{EMR}(\%) = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - y_{p,i}}{y_i} \right) \quad (4.2)$$

$$\text{res} = y_i - y_{p,i} \quad (4.3)$$

onde  $N$  é o número total de observações,  $y_i$  é a  $i$ -ésima observação e  $y_{p,i}$  é o valor predito pelo modelo correspondente à  $i$ -ésima observação.

#### 4.2.2.2 Isoterma de sorção dinâmica

As isotermas de sorção dinâmicas foram determinadas para PTS I e PTS II em diferentes temperaturas e umidades relativas. Na Tabela 4.2, estão expostas as condições de estudo das isotermas com a umidade relativa associada aos sais utilizados (Greenspan, 1977). Foram estudados três níveis de umidade relativa no experimento a 20°C e dois níveis a 30 °C.

A diferença na quantidade de pontos foi em função da disponibilidade de materiais e reagentes no momento da execução do experimento. A preparação das soluções foi realizada do mesmo modo descrito para as isotermas de sorção estáticas. Foram colocadas triplicatas da amostra de cada PTS no interior de cada frasco e foi utilizado antifúngico nos potes com solução saturada cuja atividade de água fosse superior a 0,5.

**Tabela 4.2:** Condições de estudo das isotermas de sorção dinâmicas.

Sais	Umidade relativa	
	20°C	30°C
Carbonato de potássio	0,4316	0,4318
Iodeto de potássio	0,6990	-
Sulfato de potássio	0,9760	0,9701

O procedimento experimental consistiu em medir o teor de umidade dos produtos submetidos a condições de umidade relativa e temperatura constantes em tempos previamente determinados como mostra a Tabela 4.3. A cada ponto experimental, as três amostras eram retiradas do pote para análise de umidade, a solução era descartada e substituída por uma nova. Em função da disponibilidade dos potes, de reagentes e dos equipamentos, foi organizado um cronograma de utilização dos mesmos, na tentativa de analisar o maior número de pontos possíveis ao longo de aproximadamente trinta dias.

**Tabela 4.3:** Condições experimentais (T, UR e t) das isotermas dinâmicas.

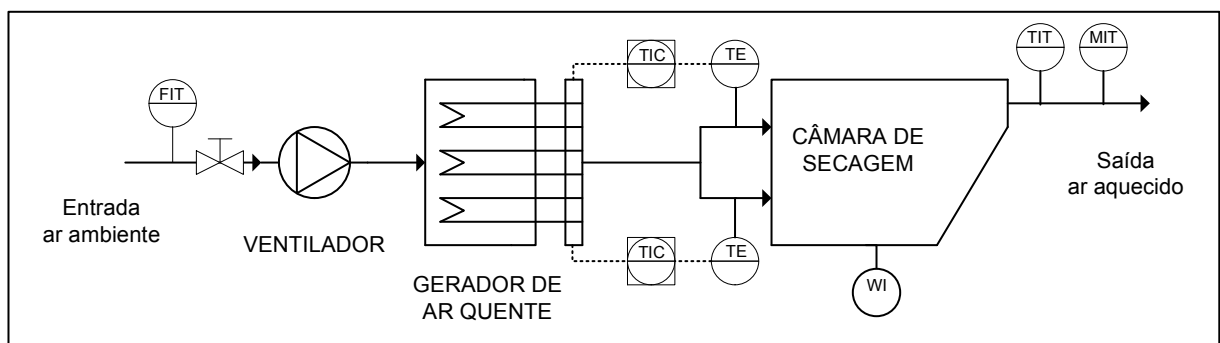
Produto	T (°C)	UR	t (dias)
PTS I	20	0,4316	0 – 3 – 5 – 8 – 17 – 24 – 28 – 32
		0,6990	0 – 3 – 5 – 9 – 15 – 19 – 26
		0,9760	0 – 3 – 5 – 7 – 9 – 11 – 15 – 21 – 25
	30	0,4318	0 – 3 – 5 – 7 – 10 – 16 – 23 – 29
		0,9701	0 – 1 – 3 – 5 – 7 – 10 – 13 – 16 – 21 – 26
		0,4316	0 – 3 – 5 – 8 – 10 – 18 – 24 – 29
PTS II	20	0,6990	0 – 3 – 5 – 9 – 15 – 19 – 26
		0,9760	0 – 3 – 5 – 7 – 9 – 11 – 15 – 18 – 21 – 25
		0,4318	0 – 3 – 5 – 7 – 10 – 16 – 23 – 29
	30	0,9701	0 – 1 – 3 – 5 – 7 – 10 – 13 – 16 – 21 – 26

### 4.2.3 Secagem

A secagem foi realizada em um secador piloto, instalado na planta industrial de produção de proteína texturizada de soja da empresa. A Figura 4.3 corresponde à foto do secador utilizado, enquanto a Figura 4.4 apresenta a representação do secador com seus constituintes e instrumentos de controle.



**Figura 4.3:** Foto do secador piloto utilizado no experimento de secagem.



**Figura 4.4:** Representação do secador piloto utilizado no experimento de secagem.

O equipamento consiste em um ventilador centrífugo com medidor de vazão a montante, três resistências em paralelo com medidor/controlador de temperatura a jusante, cabine de secagem com possibilidade de entrada de ar ascendente ou descendente, balança analítica para monitoramento da perda de massa do produto e medidor de temperatura e umidade relativa na saída do ar aquecido.

Inicialmente, foram ajustados os parâmetros operacionais de temperatura e velocidade do ar de secagem. Depois de transcorrido o tempo necessário para que o secador atingisse a temperatura de estudo, o produto úmido recém saído do extrusor era colocado na cesta de secagem, observando a altura de produto correspondente a cada experimento. A massa do produto era anotada no início e a cada noventa segundos, momento em que o sentido do ar era invertido (ascendente e descendente). Para realizar a pesagem, era necessário desligar o equipamento. A secagem do produto foi realizada até que a diferença entre a massa de produto em pesagens sucessivas fosse cerca de 1g, considerando precisão da balança de 0,1g. Amostras do produto úmido (início) e seco (final) foram armazenadas para posterior análise de umidade.

Uma vez que modelos de secagem utilizam o conceito de umidade adimensional (Equação 2.17) ao relacionar a umidade do produto em função do tempo total de secagem, foi necessário determinar o valor de umidade para cada ponto experimental, bem como a umidade de equilíbrio para cada uma das cinco temperaturas estudadas.

O valor de umidade em cada ponto foi calculado a partir do teor de matéria seca correspondente a cada experimento. A partir da umidade inicial do produto e da massa do primeiro ponto de secagem, pode-se calcular o teor de matéria seca do produto, a qual mantém-se constante ao longo de cada experimento. Os dados experimentais de massa de produto ao longo do tempo foram recalculados para valores de umidade adimensional.

#### 4.2.3.1 Determinação da umidade de equilíbrio

Para a determinação da umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II foram realizados experimentos que consistiram na secagem nas temperaturas de 90, 98, 110, 122 e 130°C durante um período de 180 minutos. A altura de produto no interior do cesto foi padronizada em aproximadamente 1 cm, correspondendo à massa de 100g e 150g para PTS I e PTS II respectivamente. Transcorrido esse tempo, todo o produto seco era armazenado em sacos plásticos para posterior análise de umidade.

#### 4.2.3.2 Planejamento experimental para a secagem

Os experimentos de secagem foram conduzidos a partir de um experimento fatorial  $2^3$  com um ponto central e 6 axiais, realizado de forma completa e aleatória. O número de réplicas do ponto central para cada planejamento foi quatro para PTS I e três para PTS II. Os fatores avaliados foram altura de camada de produto, velocidade e temperatura do ar de secagem. A Tabela 4.4 apresenta os níveis codificados e os valores reais dos fatores estudados.

**Tabela 4.4:** Fatores e níveis avaliados no experimento de secagem

Produtos	Fatores	Níveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
PTS I	$h$ (cm)	4	4,8	6	7,2	8
	$v$ (cm/s)	70	86,2	110	133,8	150
	$T$ (°C)	90	98	110	122	130
PTS II	$h$ (cm)	3	4,2	6	7,8	9
	$v$ (cm/s)	70	86,2	110	133,8	150
	$T$ (°C)	90	98	110	122	130

A Tabela 4.5 apresenta a matriz de experimentos realizadas para a secagem dos dois produtos, com os níveis codificados e com seus valores reais.



**Tabela 4.5:** Planejamento experimental de secagem para PTS I e PTS II.

Tratamento	Níveis codificados			Valores reais					
				PTS I			PTS II		
	<i>h</i>	<i>v</i>	<i>T</i>	<i>h (cm)</i>	<i>v (cms)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>h (cm)</i>	<i>v (cms)</i>	<i>T (°C)</i>
1	-1	-1	-1	4,8	86,2	98	4,2	86,2	98
2	+1	-1	-1	7,2	86,2	98	7,8	86,2	98
3	-1	+1	-1	4,8	133,8	98	4,2	133,8	98
4	+1	+1	-1	7,2	133,8	98	7,8	133,8	98
5	-1	-1	+1	4,8	86,2	122	4,2	86,2	122
6	+1	-1	+1	7,2	86,2	122	7,8	86,2	122
7	-1	+1	+1	4,8	133,8	122	4,2	133,8	122
8	+1	+1	+1	7,2	133,8	122	7,8	133,8	122
9	-1,68	0	0	4	110	110	3	110	110
10	+1,68	0	0	8	110	110	9	110	110
11	0	-1,68	0	6	70	110	6	70	110
12	0	+1,68	0	6	150	110	6	150	110
13	0	0	-1,68	6	110	90	6	110	90
14	0	0	+1,68	6	110	130	6	110	130
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	-	-	-

A análise da influência dos fatores altura de camada de produto, velocidade e temperatura do ar de secagem será feita a partir da variável de resposta umidade adimensional em determinado tempo de secagem. Será considerada a umidade adimensional calculada para um determinado tempo de secagem, o qual será definido após concluído o experimento, pois é necessário que o tempo escolhido seja comum para todos os experimentos.

#### 4.2.3.3 Ajuste de modelos de secagem

Foram utilizados três modelos para ajustar os dados experimentais de secagem, todos já apresentados e referenciados na seção 2.5.2: Modelo Exponencial (Equação 2.18), Modelo de Page (Equação 2.19) e Modelo Logarítmico (Equação 2.20). Os critérios utilizados para a escolha do modelo que melhor ajusta os dados experimentais são o gráfico dos valores preditos em função dos valores observados e o erro médio relativo (Equação 4.2).

A estimação dos parâmetros dos modelos foi realizada pelo método de mínimos quadrados no *software* MatLab 5.3, utilizando a função *lsqnonlin*. A função objetivo (S) minimizada foi a soma do quadrado da diferença entre os valores experimentais e preditos (Equação 4.1).

### 4.3 Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas foram calculadas utilizando os parâmetros obtidos do ajuste dos modelos de isoterma de sorção estáticas que melhor predisseram os dados experimentais. Os cálculos de entalpia diferencial, entropia diferencial, energia livre de Gibbs e temperatura iso-cinética foram realizados no *software* Microsoft Excel 97.

#### 4.3.1 Entalpia diferencial ( $q_s$ ) e entropia diferencial ( $S_d$ )

A entalpia diferencial (calor de sorção) e a entropia diferencial foram calculadas a partir da equação re-arranjada de Clausius Clapeyron:

$$\left. \frac{[d(\ln(a_w))]}{d(1/T)} \right|_{X=cte} = -\frac{q_s}{R} \quad (4.4)$$

onde  $a_w$  é atividade de água,  $T$  é temperatura (K),  $q_s$  é entalpia diferencial (J/mol) e  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K). São consideradas retas com umidade constante e assume-se que  $q_s$  independe da temperatura. São necessários dados de sorção de pelo menos duas temperaturas.

A entropia diferencial está relacionada com a entalpia diferencial através da seguinte equação:

$$\ln(a_w) = \frac{S_d}{R} - \frac{q_s}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

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

#### 4.3.2 Energia livre de Gibbs - $\Delta G$

A energia livre de Gibbs foi calculada a partir da relação linear existente entre entalpia e entropia diferencial proposta pela teoria compensatória (Equação 2.5). A interseção da curva do gráfico de entalpia diferencial em função de entropia diferencial fornece o valor de  $\Delta G$ .

#### 4.3.3 Temperatura iso-cinética - $T_\beta$

Da mesma forma que a energia livre de Gibbs, a temperatura iso-cinética é estimada a partir da declividade das curvas do gráfico obtido da relação apresentada na Equação 2.5. Este parâmetro é utilizado para avaliar a validade da teoria compensatória, conforme o teste estatístico de Krug apresentado na seção 2. 2.5, utilizando intervalo de confiança de 95%.

### 4.4 Temperatura de transição vítrea

Foi determinada a temperatura de transição vítrea de amostras de PTS I pelo método de DSC no aparelho TA Instruments modelo 2010. O equipamento foi calibrado com Índio

(ponto de fusão de 156,6 °C e  $\Delta H_m$  de 28,71 J/g) e com Mercúrio (ponto de fusão de -38,83 °C e  $\Delta H_m$  de 11,44 J/g). O resfriamento das amostras foi realizado com nitrogênio líquido. Foram utilizadas panelinhas de alumínio herméticas para conter as amostras no experimento.

A metodologia aplicada foi baseada em Rahman et al. (2005) no seu estudo de alho em pó. O método utilizado consiste na pesagem de cerca de 5 mg de amostra, que é colocada em panelinha de alumínio hermética e resfriada até -90°C a 10°C/min. Após manter a amostra em equilíbrio por 10 minutos, é feito aquecimento até -25°C a 10°C/min e, novamente, a amostra é mantida por 30 minutos nessa condição. Por fim, é aquecida novamente até a temperatura desejada. O ciclo de resfriamento e aquecimento da amostra é repetido novamente para verificar a repetição do comportamento do produto.

## Capítulo 5

### Resultados e discussão

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados a seguir, separadamente, em subseções correspondentes à caracterização físico-química da matéria-prima, às isotermas de sorção, aos experimentos de secagem e às propriedades termodinâmicas dos produtos. Convém ressaltar que todos os dados experimentais relativos a este trabalho estão compilados nos Apêndices B, C e D, sendo citados ao longo do texto no momento adequado.

#### 5.1 Matéria-prima

As amostras de PTS estudadas nos experimentos de isoterma de sorção foram caracterizadas com relação à composição centesimal. A Tabela 5.1 apresenta os resultados das análises de composição físico-química dos produtos em estudo. Para a PTS, o teor de proteína é o único parâmetro que a legislação em vigor (Brasil, 2005) estabelece limite, devendo este ser igual ou superior a 50g/100g m.s. Assim, a composição de PTS I e PTS II está de acordo com o parâmetro de qualidade exigido pela legislação.

**Tabela 5.1:** Composição (g/100g matéria seca) das PTS estudadas.

	PTS I	PTS II
proteína	57,9 ± 0,5	55,3 ± 0,8
lipídios	0,1 ± 0,01	0,3 ± 0,1
cinzas	5,5 ± 0,5	5,1 ± 0,9
açúcares redutores	~ 0	~ 0
açúcares não-redutores	10,29	10,17
umidade	6,9 ± 0,1	7,5 ± 0,1
carboidratos	19,31 ± 1,11	21,63 ± 1,9

A partir da análise estatística de comparação de médias (Apêndice A), observou-se que não existe diferença significativa entre os valores de composição centesimal obtidos para os dois produtos. Assim, considera-se que ambos possuem a mesma composição, diferindo apenas na forma e no tamanho.

O alto teor de proteína desses produtos permite que os mesmos sejam indicados como fonte protéica na alimentação humana, o que se confirma pela comercialização de PTS como carne de soja ou ingredientes para outras receitas. Alimentos com alto teor protéico têm elevada capacidade de retenção de água, embora a capacidade de fixação dessa água seja dependente das propriedades termodinâmicas do produto.

Os lipídios são considerados como fonte energética na alimentação, uma vez que seu conteúdo calórico é muito superior ao das proteínas e carboidratos. As principais características alimentares atribuídas aos lipídios são conferir sabor especial e proporcionar sensação de saciedade. Com relação à saúde humana, a ingestão balanceada e responsável de lipídios é a fonte de vitaminas lipossolúveis e ácidos graxos essenciais, mas, por outro lado, o excesso de lipídios na alimentação acarreta no aumento do colesterol e depósito de gordura nos vasos sanguíneos do indivíduo. Nesse sentido, o baixo teor de lipídios observado na análise das PTS faz com que as mesmas seja indicadas para alimentação saudável.

O teor de cinza de um alimento, também denominado resíduo mineral fixo, corresponde ao resíduo inorgânico após a queima da matéria orgânica (Cecchi, 1999). Os minerais são substâncias não sintetizadas pelo nosso organismo e que devem ser obtidas através da alimentação. São constituintes estruturais dos tecidos corpóreos, reguladores orgânicos que controlam os impulsos nervosos e ativadores/reguladores de muitas enzimas. O considerável teor de cinza nas PTS analisadas torna os produtos indicados para uma boa alimentação.

De acordo com seus valores de umidade, os produtos podem ser classificados como alimento de baixa umidade, ou simplesmente desidratados, como é o caso da PTS I e PTS II. Isso faz com que o produto seja bastante estável frente às reações de deterioração, uma vez que tem pouca água livre disponível para crescimento microbiano e desenvolvimento de reações indesejadas.

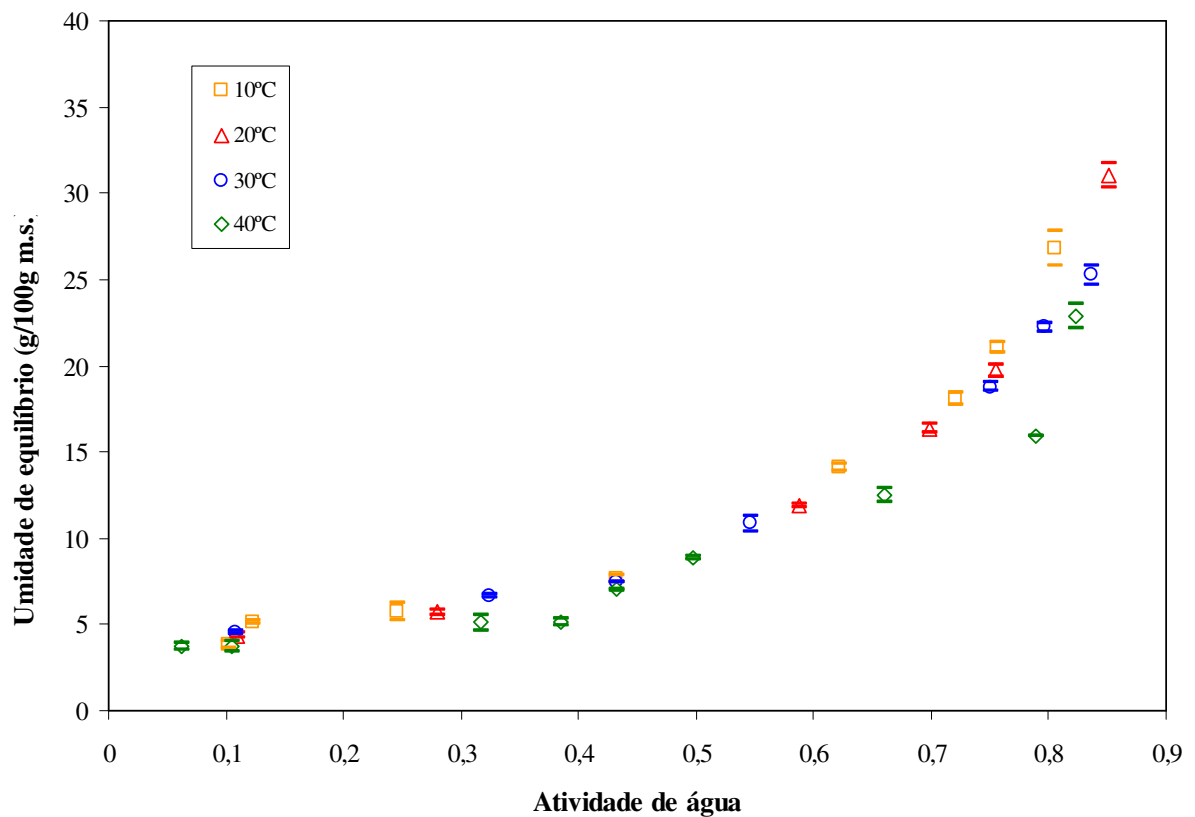
## **5.2 Isotermas de sorção**

As isotermas de sorção foram determinadas para PTS I e PTS II e serão apresentadas na seqüência. Conforme citado na Seção 4.2.2, foram realizados dois diferentes estudos para obtenção das isotermas de sorção. No experimento de isoterma de sorção estática, foram determinadas as umidades de equilíbrio dos produtos submetidos a diferentes condições de temperatura e umidade relativa. No experimento de isoterma de sorção dinâmica, foi determinada a cinética de adsorção de água dos produtos submetidos a diferentes temperaturas de condições de umidade relativa, através do monitoramento da umidade do produto ao longo do tempo. Os resultados foram separados nas seções de isotermas de sorção estática e dinâmica.

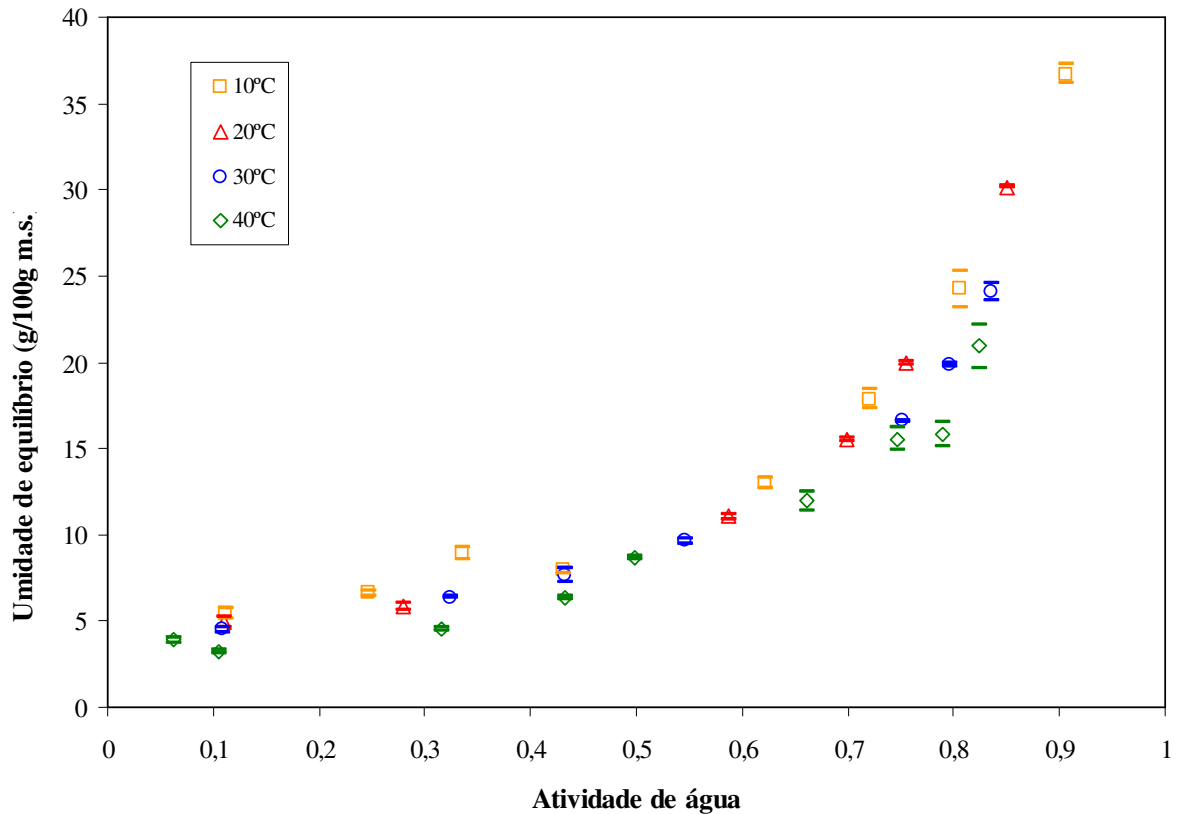
### 5.2.1 Isotermas de sorção estáticas

Foram realizadas provas preliminares para determinar em quanto tempo as amostras atingiam o equilíbrio. Quando realizados os experimentos a 10°C, o tempo requerido foi de 30 dias, para que a variação entre duas pesagens consecutivas fosse menor que 0,001g, o qual foi empregado para os demais experimentos de sorção. O tempo necessário para atingir essa umidade de equilíbrio é característico de cada produto, além de ser consideravelmente influenciado pela precisão adotada. Moreira et al. (2005), no seu estudo sobre isoterma de sorção de nabo, concluíram que eram necessários dois meses para que o peso de suas amostras tivesse variação menor que 0,5%. Debnath et al. (2002), por sua vez, estudaram cebola em pó e concluiu que, no máximo, em 35 dias a variação de peso das amostras era inferior a 0,001g. Já Corzo e Fuentes (2004), que não citaram a precisão empregada, mencionam que foi necessário de cinco a sete dias para que as amostras de feijão lima e andu atingissem a umidade de equilíbrio. Cassini (2004) empregou vinte dias para os experimentos de sorção com PTS. Portanto, tempos diferentes serão necessários para cada condição de temperatura e UR para atingir o equilíbrio.

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram os valores da umidade de equilíbrio e desvio padrão em função da atividade de água, nas quatro temperaturas investigadas, para PTS I e PTS II respectivamente. Cada resultado de umidade de equilíbrio apresentado corresponde à média da triplicata da análise, os quais estão apresentados no Apêndice B.



**Figura 5.1:** Umidade de equilíbrio e desvio padrão para cada ponto experimental para isoterma de sorção estática de PTS I.



**Figura 5.2:** Umidade de equilíbrio e desvio padrão para cada ponto experimental para isoterma de sorção estática de PTS II.

A análise dessas figuras revela que, para uma dada atividade de água, a umidade de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura do ar em equilíbrio. Resultados semelhantes foram encontrados para outros alimentos, tais como batata (McMinn e Magee, 2003), frutas (Ertekin e Gedik, 2004) e pimentão vermelho (Kaleemullah e Kailappan, 2004). Isso ocorre porque à medida que a temperatura do ar aumenta, a pressão de vapor da água no interior das amostras também aumenta, acelerando a transferência da umidade do interior para a superfície da mesma.

Outra característica que pode ser observada é que, para ambos os produtos, a temperatura tem influência nas isotermas de sorção, especialmente para valores de atividade de água elevados (maiores que 0,7). A comparação das curvas para os dois tipos de PTS mostra que ambas apresentam o mesmo comportamento, e que os valores de umidade de equilíbrio dos produtos pouco variam para a mesma atividade de água e temperatura.

### 5.2.1.1 Ajuste de modelos

Foram avaliados 14 modelos de sorção para os dados de equilíbrio dos produtos estudados. A partir da análise de regressão, foram estimados os parâmetros dos modelos para cada temperatura, calculados o erro médio relativo (EMR), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e graficada a distribuição de resíduo. As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os resultados do ajuste dos modelos para PTS I e PTS II respectivamente. Os dados necessários para a resolução do

problema de otimização utilizando a função *lsqnonlin* no *software* MatLab 5.3, como valor inicial, número de iterações e avaliações, limites superior e inferior para os parâmetros, encontram-se no Apêndice B.

Nestas tabelas, a última coluna indica o tipo de resíduo obtido, calculado pela diferença entre o dado experimental e o valor predito pelo modelo em análise, conforme Equação 4.3. As Figuras 5.3 e 5.4 representam os resíduos calculados para cada modelo ajustado para PTS I e PTS II respectivamente. Kaleemullah e Kailappan (2004) mencionam que a distribuição dos resíduos no gráfico deve ser aleatória em torno da linha horizontal centrada no zero e não deve apresentar uma tendência sistemática a nenhum padrão de comportamento, pois esse seria um indicativo do modelo não ter um bom ajuste. O critério utilizado para classificar a distribuição do resíduo foi baseado no comportamento do mesmo, considerando-o como aleatório quando a distribuição está centrada em zero ao longo de todo intervalo de umidade estudado. Foi considerado como não aleatório quando a distribuição dos resíduos apresentava alguma tendência sistemática como, por exemplo, o resíduo apresentava valores apenas positivos ou negativos para valores extremos da umidade do produto.

Na escolha do modelo que melhor ajusta os dados experimentais, busca-se aquele cujo erro médio relativo seja inferior a 10% (Moreira et al., 2005), com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) o mais próximo da unidade e cuja distribuição dos resíduos seja aleatória.

**Tabela 5.2:** Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção estáticas de PTS I.

	T (°C)	A	B	C	D	K	X <sub>0</sub>	EMR (%)	R <sup>2</sup>	Resíduo
BET	10	4,0196	-	30,6264	-	-	4,93	7,42	0,9039	aleatória
	20	1,9920	-	26,8318	-	-	5,17	2,45	0,9622	
	30	3,0795	-	29,1004	-	-	5,20	0,97	0,9973	
	40	31,483	-	64,1003	-	-	3,97	9,94	0,8406	
Caurie	10	0,8968	2,8798	-	-	-	-	13,74	0,9771	não aleatória
	20	0,4972	3,3919	-	-	-	-	22,89	0,9739	
	30	0,9250	2,7264	-	-	-	-	8,81	0,9912	
	40	0,7654	2,7296	-	-	-	-	15,35	0,9475	
Chung-Pfost	10	9,5621	-8,807	-	-	-	-	26,89	0,9213	não aleatória
	20	8,8812	-9,627	-	-	-	-	53,00	0,9004	
	30	8,4477	-8,702	-	-	-	-	38,60	0,9400	
	40	7,5391	-6,635	-	-	-	-	63,94	0,8598	
Halsey	10	11,3016	1,2102	-	-	-	-	7,36	0,9921	aleatória
	20	11,8907	1,2529	-	-	-	-	3,76	0,9983	
	30	15,6850	1,3760	-	-	-	-	4,76	0,9943	
	40	10,8034	1,3147	-	-	-	-	12,15	0,9626	



(continuação)

	<b>T</b> (°C)	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>K</b>	<b>X<sub>0</sub></b>	<b>EMR</b> (%)	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Resíduo</b>
Henderson	10	0,0491	1,0956	-	-	-	-	31,94	0,9540	não aleatória
	20	0,0957	0,8829	-	-	-	-	51,93	0,9629	
	30	0,0545	1,0928	-	-	-	-	23,52	0,9766	
	40	0,0647	1,0935	-	-	-	-	51,39	0,9194	
Iglesias e Chirife	10	3,8871	5,5631	-	-	-	-	6,39	0,9936	aleatória
	20	4,4415	4,7829	-	-	-	-	6,54	0,9934	
	30	4,7757	4,2705	-	-	-	-	6,84	0,9858	
	40	3,6577	3,8876	-	-	-	-	10,10	0,9643	
Kuhn	10	-5,3690	1,9355	-	-	-	-	6,38	0,9940	aleatória
	20	-4,6785	2,6293	-	-	-	-	5,14	0,9954	
	30	-4,1771	3,1447	-	-	-	-	6,07	0,9878	
	40	-3,7748	2,2517	-	-	-	-	9,43	0,9657	
Oswin	10	10,6618	0,6140	-	-	-	-	16,91	0,9789	não aleatória
	20	9,7933	0,6494	-	-	-	-	15,38	0,9892	
	30	9,9912	0,5714	-	-	-	-	10,40	0,9897	
	40	8,4615	0,5838	-	-	-	-	25,42	0,9455	
Smith	10	1,7620	13,8301	-	-	-	-	14,12	0,9681	não aleatória
	20	0,7879	14,4411	-	-	-	-	19,60	0,9605	
	30	1,6232	12,6878	-	-	-	-	11,07	0,9860	
	40	1,5677	10,6185	-	-	-	-	19,26	0,9394	
Ferro Fontán	10	0,9402	1,4168	16,3016	-	-	-	6,40	0,9937	aleatória
	20	0,9847	1,3213	13,6626	-	-	-	3,30	0,9984	
	30	1,0550	1,2055	11,5592	-	-	-	5,31	0,9951	
	40	0,8797	2,0188	35,0880	-	-	-	9,75	0,9710	
GAB	10	-	-	20,2470	-	1,000	5,23	6,28	0,9937	aleatória
	20	-	-	18,2949	-	0,9791	5,24	3,71	0,9980	
	30	-	-	20,0484	-	0,9511	5,34	5,10	0,9940	
	40	-	-	80,3829	-	0,9958	3,91	9,66	0,9652	
Peleg	10	50,3721	5,0058	10,0903	0,3832	-	-	6,13	0,9926	aleatória
	20	51,2268	5,8348	11,8095	0,4930	-	-	4,86	0,9968	
	30	34,4380	3,8520	8,2891	0,2735	-	-	2,64	0,9975	
	40	33,5447	4,5870	7,7680	0,3070	-	-	10,52	0,9568	
Halsey Mod.	-	2,7389	-0,0109	1,2725	-	-	-	8,34	0,9865	aleatória
Henderson Mod.	-	0,00051	106,35	1,0223	-	-	-	42,36	0,9507	não aleatória

**Tabela 5.3:** Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de sorção estáticas de PTS II.

	T (°C)	A	B	C	D	K	X <sub>0</sub>	EMR (%)	R <sup>2</sup>	Resíduo
BET	10	1,5849	-	13,9236	-	-	7,96	8,01	0,7351	aleatória
	20	1,4506	-	38,0697	-	-	5,67	3,55	0,8272	
	30	28,0073	-	86,4960	-	-	4,42	2,23	0,9782	
	40	54,6130	-	46,1977	-	-	4,01	12,73	0,8524	
Caurie	10	0,8471	2,9755	-	-	-	-	23,20	0,9626	não aleatória
	20	0,4964	3,3698	-	-	-	-	28,67	0,9654	
	30	0,8874	2,6644	-	-	-	-	11,10	0,9784	
	40	0,7855	2,6306	-	-	-	-	12,39	0,9657	
Chung-Pfost	10	9,2681	-9,9927	-	-	-	-	46,83	0,9183	não aleatória
	20	8,8983	-9,1529	-	-	-	-	45,44	0,8820	
	30	7,9725	-7,8046	-	-	-	-	32,74	0,9261	
	40	7,5062	-6,2239	-	-	-	-	40,91	0,8975	
Halsey	10	29,3414	1,5722	-	-	-	-	6,79	0,9898	aleatória
	20	12,0990	1,2687	-	-	-	-	7,19	0,9948	
	30	14,5056	1,3882	-	-	-	-	3,97	0,9970	
	40	11,9299	1,3714	-	-	-	-	10,84	0,9732	
Henderson	10	0,0560	1,0514	-	-	-	-	35,74	0,9592	não aleatória
	20	0,0968	0,8866	-	-	-	-	62,31	0,9488	
	30	0,0556	1,1175	-	-	-	-	25,31	0,9623	
	40	0,0574	1,1573	-	-	-	-	42,74	0,9391	
Iglesias e Chirife	10	6,9130	3,3284	-	-	-	-	13,27	0,9606	aleatória
	20	4,5681	4,5975	-	-	-	-	3,94	0,9947	
	30	4,5734	3,8809	-	-	-	-	3,51	0,9971	
	40	3,6735	3,6864	-	-	-	-	10,22	0,9678	
Kuhn	10	-3,2934	5,5722	-	-	-	-	12,57	0,9638	aleatória
	20	-4,4947	2,8327	-	-	-	-	3,98	0,9956	
	30	-3,7942	3,0959	-	-	-	-	2,58	0,9982	
	40	-3,5738	2,3588	-	-	-	-	10,20	0,9703	
Oswin	10	11,0434	0,5301	-	-	-	-	13,36	0,9859	não aleatória
	20	9,6343	0,6422	-	-	-	-	20,85	0,9804	
	30	9,2763	0,5638	-	-	-	-	11,74	0,9854	
	40	8,3524	0,5545	-	-	-	-	21,14	0,9644	
Smith	10	1,9089	13,8464	-	-	-	-	17,18	0,9709	não aleatória
	20	1,1425	13,7926	-	-	-	-	20,87	0,9496	
	30	1,8216	11,4112	-	-	-	-	11,14	0,9768	
	40	1,7701	9,9268	-	-	-	-	14,72	0,9608	
Ferro Fontán	10	1,0368	1,3643	18,5930	-	-	-	7,66	0,9915	aleatória
	20	0,9702	1,4138	16,2687	-	-	-	6,00	0,9956	
	30	0,9482	1,6304	22,5507	-	-	-	2,39	0,9986	
	40	0,9558	1,5541	16,1674	-	-	-	10,83	0,9736	

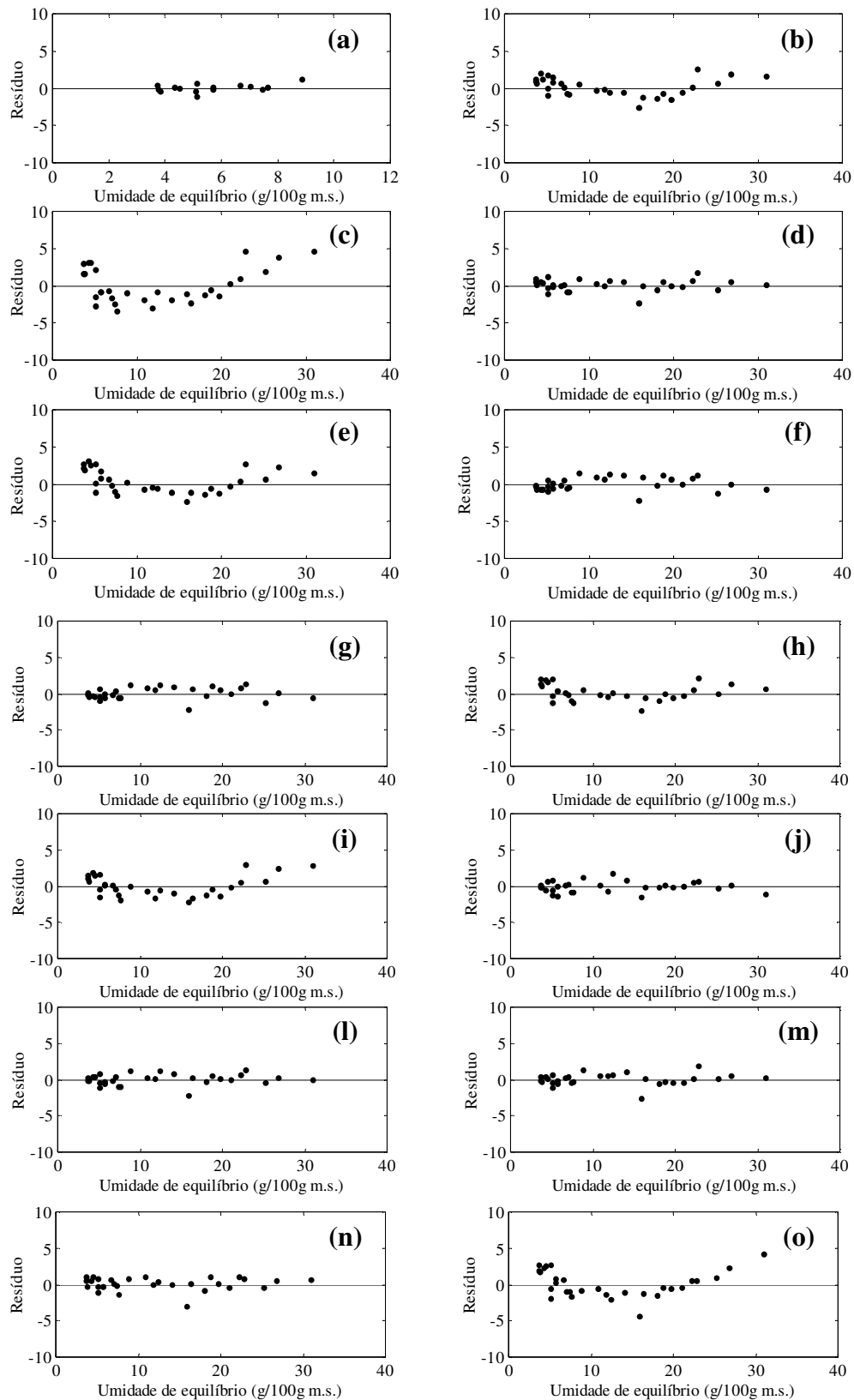
(continuação)

	T (°C)	A	B	C	D	K	X <sub>0</sub>	EMR (%)	R <sup>2</sup>	Resíduo
GAB	10	-	-	30,7752	-	0,9288	5,92	6,35	0,9924	aleatória
	20	-	-	42,8084	-	0,9850	4,93	4,36	0,9967	
	30	-	-	71,2801	-	0,9707	4,53	1,58	0,9990	
	40	-	-	44,8447	-	0,9712	4,10	11,15	0,9718	
Peleg	10	44,1549	5,1700	10,5699	0,2987	-	-	5,26	0,9956	aleatória
	20	49,7182	4,9683	8,0937	0,2342	-	-	2,66	0,9990	
	30	42,5766	6,1361	10,3913	0,3903	-	-	2,91	0,9979	
	40	26,7115	3,1227	5,0288	0,1369	-	-	8,56	0,9707	
Halsey Mod.	-	3,2190	-0,0099	1,4786	-	-	-	8,05	0,9784	aleatória
Henderson Mod.	-	0,00053	93,5997	1,0544	-	-	-	40,18	0,9502	não aleatória

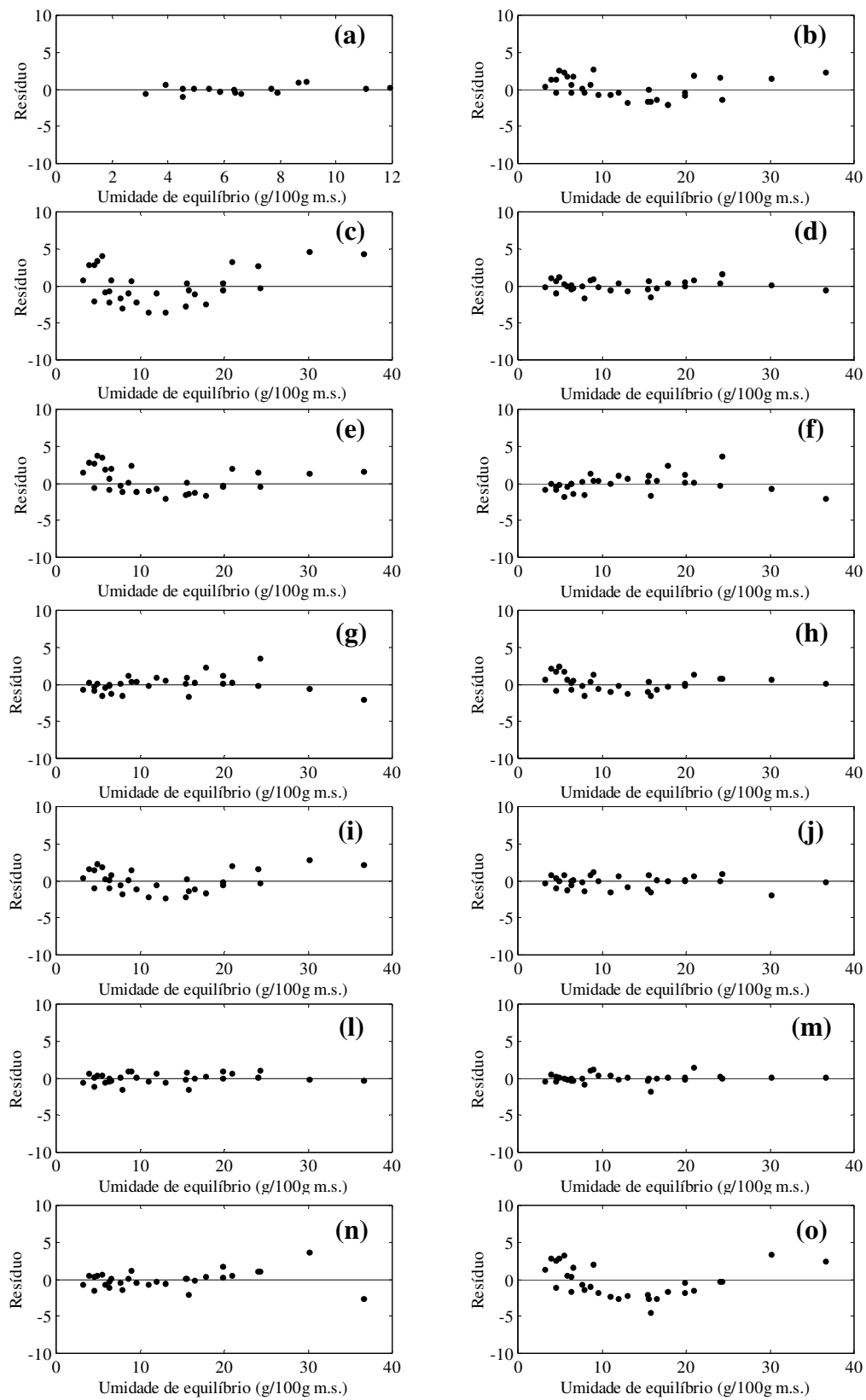
Observando as Figuras 5.3 e 5.4, percebe-se que os modelos de Caurie (b), Chung-Pfost (c), Henderson (e), Oswin (h), Smith (i) e Henderson Modificado (o), tanto para PTS I quanto PTS II, apresentaram distribuição dos resíduos com tendência a um padrão geométrico (não aleatório), no qual a região central do gráfico concentra os resíduos negativos e os resíduos positivos localizam-se nas extremidades; estes modelos foram desconsiderados nas análises posteriores. Percebe-se que, aliado a esse comportamento dos resíduos, tem-se que esses modelos foram aqueles com maiores valores de erro médio relativo, alcançando valores de cerca de 64% no caso do modelo de Chung-Pfost para PTS I e de 47% para PTS II.

De forma geral, os modelos cuja distribuição de resíduo se mostrou aleatória para ambos os produtos apresentaram coeficiente de correlação superiores a 0,96, a exceção do modelo de BET. No entanto, o critério de escolha do melhor ajuste deve ser baseado no erro médio relativo de cada modelo, considerando as quatro temperaturas estudadas. No trabalho de Pagano e Mascheroni (2005), o valor de R<sup>2</sup> não foi considerado um índice de análise sólido e robusto na escolha do modelo de isoterma de sorção de grãos de amaranto.

Para a PTS I, os modelos de Halsey, Iglesias e Chirife e Peleg apresentaram erro médio relativo ligeiramente superior a 10% apenas para a isoterma à 40°C, sendo, portanto, bons modelos para descrever o comportamento de sorção desse produto nas três demais temperaturas. Os modelos de BET, Kuhn, Ferro-Fontán, GAB e Halsey Modificado, por sua vez, obtiveram EMR inferiores a 10% em todos os casos e são considerados os melhores entre todos testados. Entre estes, o modelo de GAB apresenta os menores valores de EMR e foi o modelo escolhido para representar as isotermas de sorção de PTS I na faixa de temperatura estudada.



**Figura 5.3:** Distribuição do resíduo para PTS I, modelo de (a) BET, (b) Caurie, (c) Chung Pfof, (d) Halsey, (e) Henderson, (f) Iglesias e Chirife, (g) Kuhn, (h) Oswin, (i) Smith, (j) Ferro Fontán, (l) G.A.B., (m) Peleg, (n) Halsey Modificado e (o) Henderson Modificado.

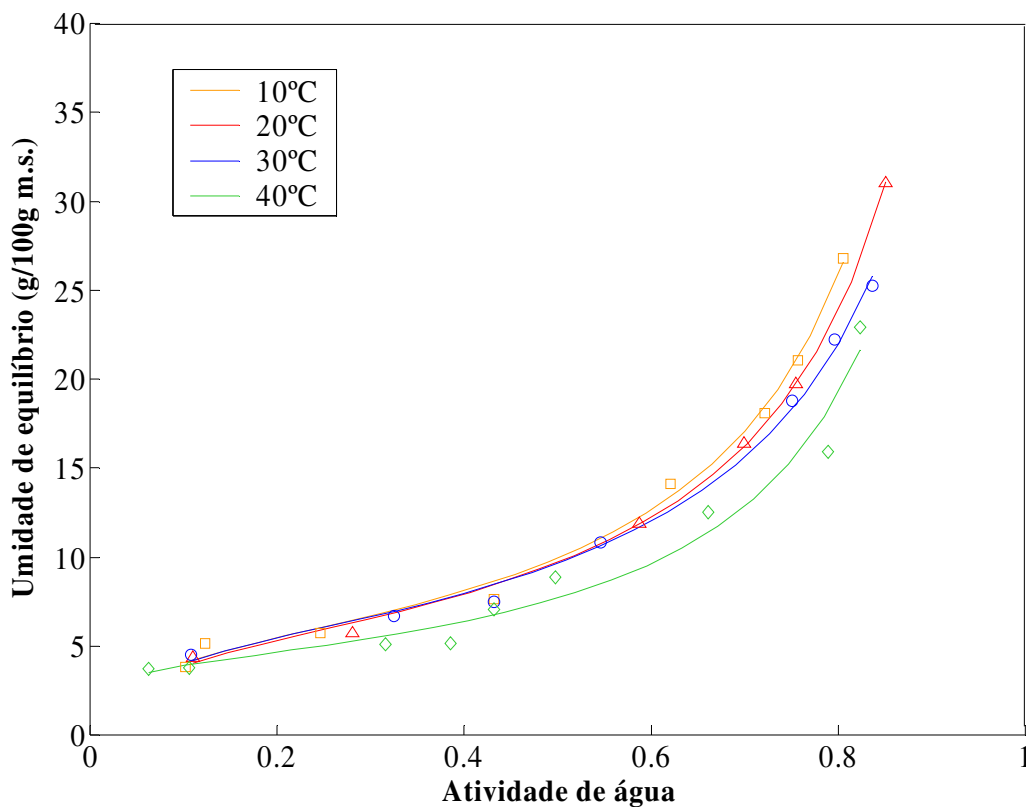


**Figura 5.4:** Distribuição do resíduo para PTS II, modelo de (a) BET, (b) Caurie, (c) Chung Pfof, (d) Halsey, (e) Henderson, (f) Iglesias e Chirife, (g) Kuhn, (h) Oswin, (i) Smith, (j) Ferro Fontán, (l) G.A.B., (m) Peleg, (n) Halsey Modificado e (o) Henderson Modificado.

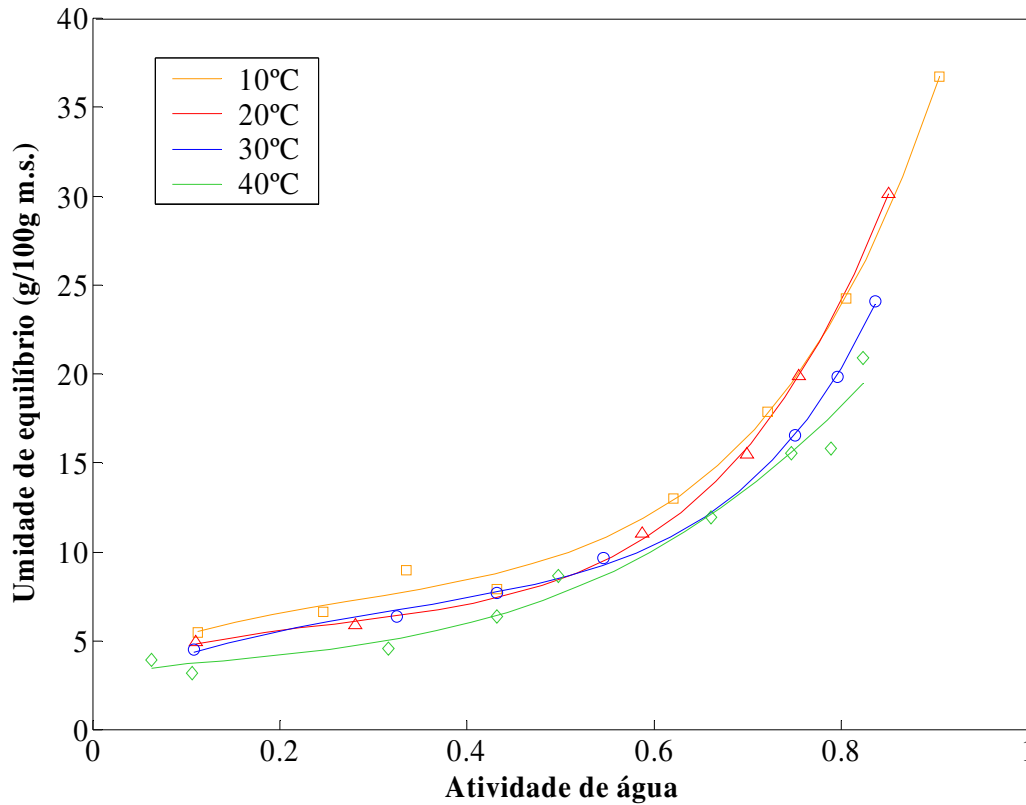
Com relação à PTS II, os modelos de Kuhn e Iglesias e Chirife foram ajustados satisfatoriamente apenas com os dados das isotermas de 20°C e 30°C, pois o EMR para os demais casos foi levemente superior a 10%. Já, os modelos de BET, Halsey, Ferro Fontán e GAB descreveram bem o comportamento do produto, a exceção da temperatura de 40°C. O modelo de Peleg foi o que apresentou melhor desempenho, o único com índices de EMR inferior a 10% em todos os casos, sendo o melhor modelo para as isotermas de sorção da PTS II.

Com relação aos modelos dependentes da temperatura, pode-se dizer que Halsey Modificado obteve melhor desempenho que Henderson Modificado, pois apresentou distribuição de resíduo aleatória, coeficiente de correlação superior a 0,97 e EMR inferior a 10% para os dois produtos estudados. O modelo que descreve a umidade de equilíbrio do produto em intervalos contínuos de atividade de água e temperatura é geralmente utilizado em problemas de otimização. Assim, o modelo de Halsey Modificado ajusta adequadamente os dados experimentais das isotermas de sorção de PTS I e PTS II na faixa de temperatura de 10°C a 40°C.

Com base nesses resultados, os modelos de GAB e Peleg foram aqueles que melhor ajustaram os dados experimentais na faixa de temperatura estudada para PTS I e PTS II, respectivamente, e serão utilizados no cálculo das propriedades termodinâmicas adiante. As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam as curvas dos modelos ajustados juntamente e os resultados experimentais de isoterma de sorção para PTS I e PTS II respectivamente.



**Figura 5.5:** Dados experimentais e modelo de GAB ajustado - isoterma de sorção de PTS I.



**Figura 5.6:** Dados experimentais e modelo de Peleg ajustado - isoterma de sorção de PTS II.

### 5.2.1.2 Cálculo da umidade de monocamada

A umidade de monocamada ( $X_0$ ), parâmetro obtido a partir do modelo de BET ou de GAB, é importante na caracterização dos produtos em estudo; os valores calculados pelo ajuste do modelo de GAB estão apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 para PTS I e PTS II respectivamente. O ajuste do modelo de BET, porém, não apresentou bons resultados para o coeficiente de correlação e, portanto, sua utilização será melhor analisada a seguir.

O modelo de BET é comumente utilizado nos estudos de isotermas de sorção de alimentos, pois geralmente apresenta bom ajuste aos dados experimentais. Porém, conforme discutido por diferentes autores (Moraga et al., 2004-b; Mohamed et al., 2005; Ertekin e Gedik, 2004), seu uso é limitado, sendo indicado apenas para descrever a isoterma de sorção de um produto para atividade de água inferior a 0,5, já que não descreve adequadamente a umidade de equilíbrio ao longo de toda faixa de atividade de água possível de ser estudada. Neste trabalho, o modelo foi inicialmente ajustado dessa forma (Tabelas 5.2 e 5.3), ou seja, considerando somente os dados experimentais cuja atividade de água fosse inferior a 0,5, e foram obtidos bons resultados de EMR e distribuição dos resíduos. Os coeficientes de correlação calculados, no entanto, foram os piores entre todos os modelos estudados, inclusive entre aqueles que foram desconsiderados por terem apresentado distribuição de resíduos não aleatória. Em função de ser um modelo de isoterma de sorção tão importante para o estudo dos alimentos, optou-se por realizar uma análise mais detalhada desses resultados, de modo a esclarecer os resultados obtidos.

Em função disso, optou-se também por ajustar o modelo de BET utilizando todos os pontos experimentais para comparar os resultados. A vantagem de ajustar o modelo com todos os dados experimentais é que, quando o modelo é utilizado em todo intervalo de atividade de água, pode ser mais bem aproveitado, principalmente para o cálculo das propriedades termodinâmicas e como informação em problemas de otimização. A Tabela 5.4 apresenta os resultados do ajuste do modelo de BET para PTS e PTS II utilizando todos os pontos experimentais.

**Tabela 5.4:** Parâmetros do modelo de BET para todo intervalo de atividade de água.

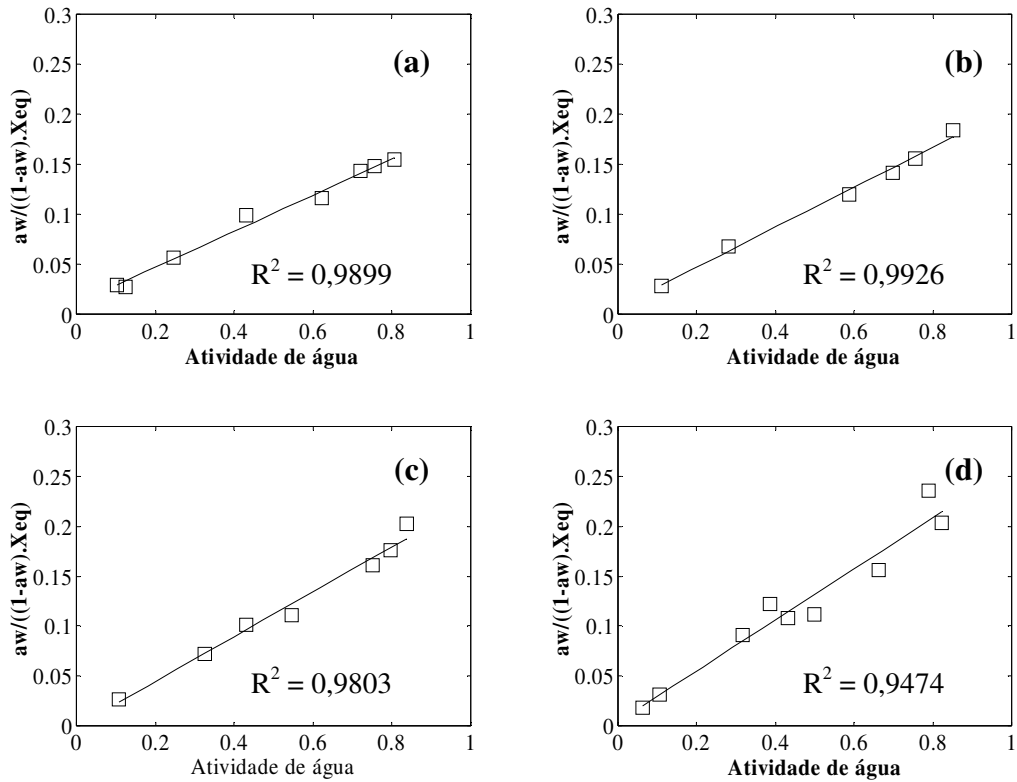
	PTS I				PTS II			
	10°C	20°C	30°C	40°C	10°C	20°C	30°C	40°C
C	20,3513	23,0386	31,5283	97,3785	487,93	52,9500	395,76	61,5881
X <sub>0</sub>	5,23	4,97	4,88	3,85	5,01	4,78	4,23	3,90
A	92,8804	25,5263	16,8654	100,384	19,6117	26,3079	21,6979	18,9785
EMR (%)	6,27	3,26	3,37	9,70	5,21	3,83	2,53	10,50
R <sup>2</sup>	0,9934	0,9982	0,9968	0,9651	0,9949	0,9978	0,9981	0,9711

Embora não haja mudança considerável nos valores de erro médio relativo, observa-se que o coeficiente de correlação do modelo é próximo da unidade no caso do ajuste com todos os pontos experimentais para PTS I e PTS II. Esse mesmo resultado não foi observado quando considerado intervalo de atividade de água até 0,5. Convém recordar que havia um total de 8, 6, 7 e 9 pontos experimentais para as isotermas de sorção nas temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C e 40°C, respectivamente, para ambos produtos. Porém, somente 4, 2, 3 e 6 pontos, respectivamente para as mesmas temperaturas, correspondem a valores nos quais a atividade de água é inferior a 0,5. A pouca quantidade de dados disponível para ajuste do modelo nessas condições pode ter contribuído para a baixa qualidade dos parâmetros estimados.

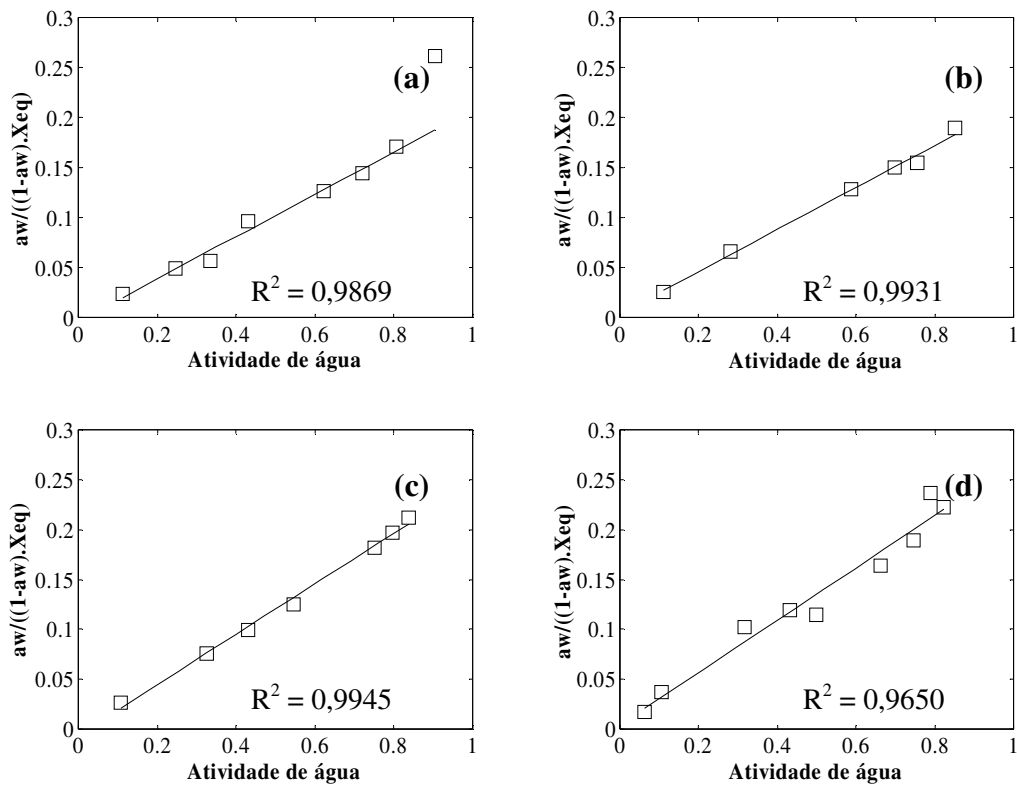
A validade de aplicação do modelo de BET, segundo os próprios autores (Brunauer et al., 1938), está condicionada à existência de linearidade no gráfico de  $a_w / ((1 - a_w) \cdot X_{eq})$  em função de  $a_w$ , o que geralmente ocorre em atividade de água inferior a 0,35. Poucos pesquisadores realmente avaliam os dados experimentais em seus trabalhos, buscando identificar o intervalo adequado de atividade de água no qual o modelo é apropriado. Muitos costumam apresentar conclusões de outros autores, sendo daí a discordância com relação ao intervalo de atividade de água aceito para o modelo de BET. Na maioria dos estudos, o intervalo utilizado é para atividade de água inferior a 0,5, mas outros valores, às vezes, são encontrados na literatura. Arslan e Togrul (2005) estudaram amostras de pimenta e ajustaram o modelo com os dados de atividade de água inferior a 0,4. Sablani et al. (2004), no entanto, utilizaram os valores inferiores a 0,45 para isotermas de sorção de moluscos.

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os gráficos de  $a_w / ((1 - a_w) \cdot X_{eq})$  em função de  $a_w$  para PTS I e PTS II, respectivamente, para as quatro temperaturas separadamente. Foi ajustada a equação linear para os pontos e o correspondente coeficiente de correlação está apresentado no próprio gráfico.





**Figura 5.7:** Intervalo de  $a_w$  para ajuste do modelo de BET para PTS I à 10°C (a), 20°C (b), 30°C (c) e 40°C (d).



**Figura 5.8:** Intervalo de  $a_w$  para ajuste do modelo de BET para PTS II à 10°C (a), 20°C (b), 30°C (c) e 40°C (d).

Percebe-se a linearidade das curvas à 10°C, 20°C e 30°C, para os dois produtos, em todo intervalo de atividade de água. Essa observação é confirmada pelos valores de coeficiente de correlação superiores a 0,9800. Na temperatura de 40°C, no entanto, para valores de atividade de água superiores a 0,5 há uma tendência parabólica da curva, indicando que o modelo falha a partir desse ponto. Tanto para PTS I quanto para PTS II, o coeficiente de correlação dos dados a 40°C foi inferior às demais temperaturas. Assim sendo, o ajuste do modelo de BET para PTS I e PTS II é mais adequado quando considerado todo intervalo de atividade de água para as temperaturas de 10°C, 20°C e 30°C e apenas os valores inferiores à atividade de água 0,5 à 40°C. Ahmed et al. (2004), que determinaram isotermas de sorção de um doce árabe, ajustaram o modelo de BET utilizando todos os dados experimentais, incluindo aqueles cuja atividade de água fosse superior a 0,5. Provavelmente, deve-se ao fato de que apenas dois pontos experimentais correspondiam à atividade de água inferior a 0,5.

A Tabela 5.5 apresenta os valores de umidade de monocamada para PTS I e PTS II nas quatro temperaturas investigadas e para os modelos de BET e GAB. Os valores obtidos pelo modelo de GAB foram extraídos das Tabelas 5.2 e 5.3. Os valores calculados pelo modelo de BET, por sua vez, foram baseados na análise anterior, ou seja, a partir do ajuste utilizando todos os pontos nas temperaturas de 10, 20 e 30°C e utilizando somente os pontos com atividade de água inferior a 0,5 na temperatura de 40°C.

**Tabela 5.5:** Umidade de monocamada (g/100g m.s.) de PTS I e PTS II calculadas pelos modelos de BET e GAB.

	BET		GAB	
	PTS I	PTS II	PTS I	PTS II
10°C	5,23	5,01	5,23	5,92
20°C	4,97	4,78	5,24	4,93
30°C	4,88	4,23	5,34	4,53
40°C	3,97	4,01	3,91	4,10

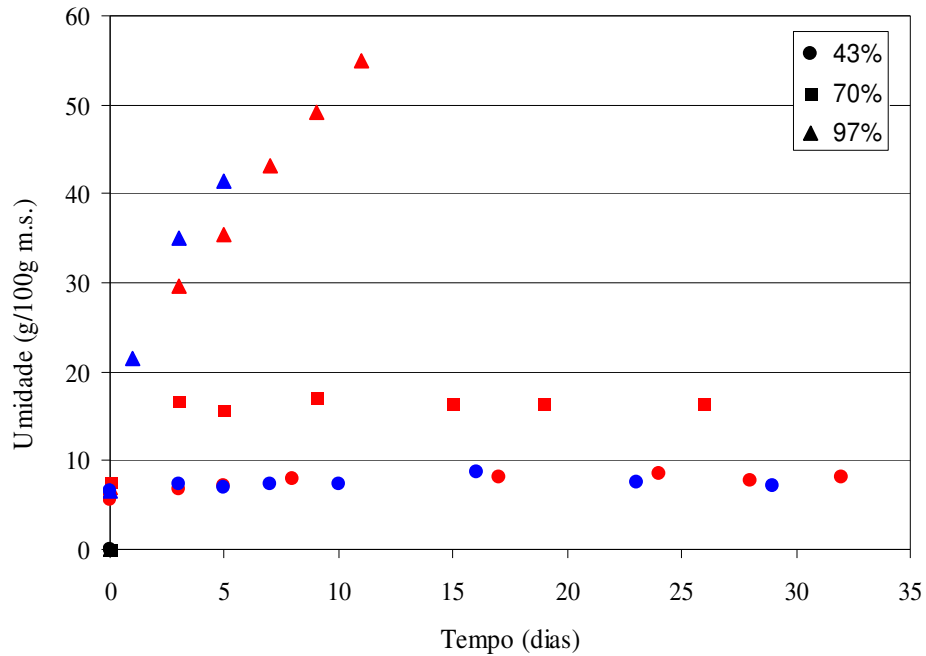
A diferença entre os valores de umidade de monocamada calculados para o mesmo produto, mas por modelos diferentes, é observada por diversos autores, conforme Timmermann et al. (2001) citam em seu estudo comparativo entre os dois modelos. Na grande maioria das vezes, o resultado obtido por GAB é maior do que aquele calculado por BET, da mesma forma como foi encontrado para PTS neste trabalho.

De acordo com a tabela, para ambos os produtos, a umidade de monocamada aumenta com o decréscimo da temperatura, fato já observado por Ertekin e Sultanoglu (2001) com pimentas verde e vermelha, por Ayranci e Duman (2005) com feijão verde, por Lopes et al. (2002) com carne de jacaré e por Menkov (2000) com grão-de-bico.

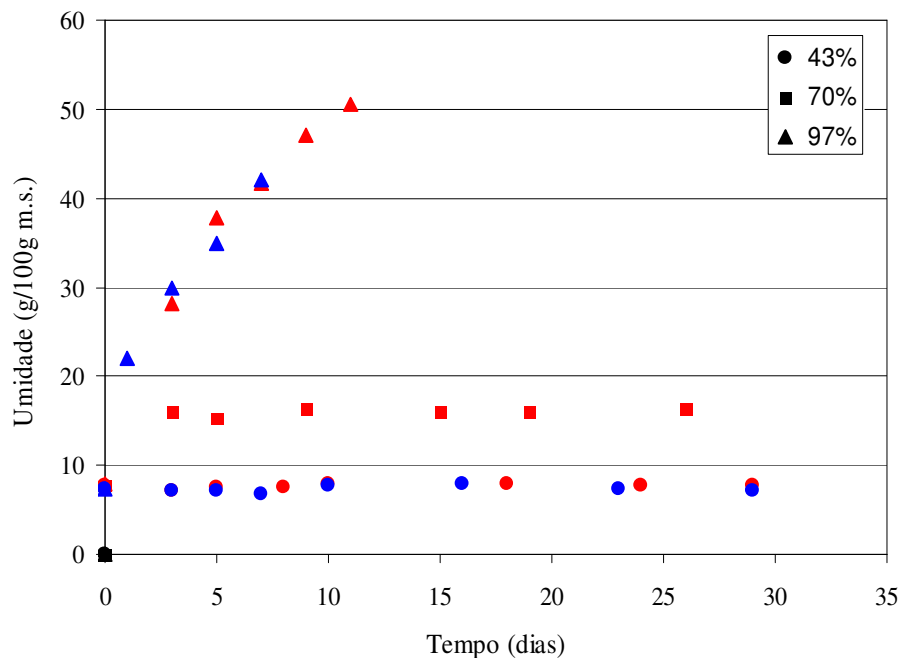
### **5.2.2 Isotermas de sorção dinâmicas**

Neste experimento, foi monitorada a umidade dos produtos em função do tempo, submetidos a diferentes condições de temperatura e atividade de água da atmosfera, até que fosse atingida a umidade de equilíbrio. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os dados

experimentais de umidade em função do tempo de PTS I e PTS II, respectivamente, como função do tempo de armazenamento sob diferentes condições de temperatura e umidade relativa. Os valores no gráfico representam a média da triplicata da análise, cujo resultado está detalhado no Apêndice B.



**Figura 5.9:** Isotermas de sorção dinâmicas de PTS I a 43%, 70% e 97% de UR e a 20°C (vermelho) e 30°C (azul).



**Figura 5.10:** Isotermas de sorção dinâmicas de PTS II a 43%, 70% e 97% de UR e a 20°C (vermelho) e 30°C (azul).

Um dos propósitos desse experimento é avaliar a influência da temperatura na sorção de água por parte dos produtos, a uma dada condição de UR constante. Infelizmente, não foi

possível utilizar a mesma UR nos experimentos a 20 e 30°C, pois não havia disponibilidade de reagente que permitisse isso. Os valores de UR apresentados no gráfico (43, 70 e 97%) não coincidem exatamente com aqueles apresentados na Tabela 4.2, pois seus valores estão arredondados. Porém, a diferença entre a UR nas duas temperaturas é pequena, de tal forma que os valores foram considerados próximos e constantes para a análise desse estudo.

Percebe-se que a adsorção de umidade por parte dos produtos armazenados sob elevadas umidades relativas (70 e 97%) é expressivamente maior nos primeiros dias, tendo comportamento assintótico para a umidade de equilíbrio na maior parte do gráfico. No experimento realizado a 43% de UR, houve pouca variação, pois a umidade de equilíbrio do produto nessa condição é muito próxima à umidade inicial do produto. Kouassi e Roos (2001) realizaram o monitoramento da umidade de dois modelos alimentícios, um deles constituído por maltodextrina e sacarose e o outro por maltodextrina, lactose e sacarose, ao longo de 120 horas. Constataram que, logo após 24 horas, as amostras armazenadas sob condições de UR de até 66% atingiram a umidade de equilíbrio. A umidade relativa máxima estudada pelos autores foi de 76,4%.

Observando a isoterma de 43% de UR para os dois produtos, percebe-se que há pouca variação da umidade de equilíbrio para as duas temperaturas estudadas. Esse resultado está de acordo com o obtido nos experimentos de sorção estáticas, nos quais não era observada influência da temperatura para atividade de água inferior a 0,7. A diferença entre os valores de umidade de equilíbrio a 20 e 30°C é pequena e está compreendido na margem de erro relativa ao desvio padrão do experimento (Tabela B.3).

Os experimentos correspondentes à umidade relativa de 98% foram prejudicados, uma vez que houve desenvolvimento de fungos antes que a umidade de equilíbrio fosse atingida pelos dois produtos. De acordo com a Figura 2.1, a taxa de deterioração dos alimentos por atividade fúngica é máxima próximo da atividade de água 0,9. O crescimento fúngico foi mais rápido a 30°C, pois está mais próxima da temperatura ótima de crescimento da maioria dos microrganismos (Tortora et. al, 2000). Foram graficados apenas os pontos nos quais não cresceram fungos, pois a correta determinação da isoterma de sorção do alimento requer, antes de tudo, que não haja alteração do material de estudo (Kouassi e Roos, 2002).

Não é visível no gráfico a variação da umidade do produto no experimento conduzido a 43% de UR. Porém, analisando os dados apresentados na Tabela B.3, percebe-se que o tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio é inferior a 10 dias para ambos os produtos, considerando uma baixa precisão. No experimento realizado à 70% de UR, foi necessário cerca de três dias para que PTS I e PTS II atingissem a umidade de equilíbrio.

Aparentemente, esses resultados contradizem o experimento realizado com as isotermas de sorção estáticas, no qual foi determinado o intervalo de trinta dias para que os produtos atingissem a umidade de equilíbrio. Primeiramente, ressalta-se o fato de que este intervalo de tempo é maior quanto maior a atividade de água e menor a temperatura em estudo. Assim, não se podem comparar os resultados anteriores com aqueles obtidos à 10°C e 80% de umidade relativa. Em segundo lugar, sabe-se, que o tempo necessário para alcançar a umidade de equilíbrio é influenciado pela precisão definida entre consecutivas pesagens.

Então, a conclusão a partir do gráfico é apenas visual, observando-se apenas que há pouca variação nos resultados de umidade a partir dos dias citados.

## 5.3 Secagem

Foi estudada a influência da variação dos parâmetros temperatura e velocidade do ar de secagem e altura de produto sobre o tempo total do processo de secagem das duas PTS. Os valores experimentais, ou seja, a massa de produto em função do tempo de secagem e a respectiva umidade inicial, estão apresentados no Apêndice C.

### 5.3.1 Umidade de equilíbrio

A umidade de equilíbrio foi obtida a partir da secagem dos produtos nas diferentes condições de temperatura durante longo intervalo de tempo (três horas). A Tabela 5.5 apresenta a umidade de equilíbrio média e o desvio padrão de ambos produtos nas temperaturas de 90, 98, 110, 122 e 130°C.

**Tabela 5.6:** Umidade de equilíbrio (g/100g m.s.) de PTS nas temperaturas de 90, 98, 110, 122 e 130°C.

T (°C)	PTS I	PTS II
90	0,94 ± 0,18	0,91 ± 0,07
98	0,77 ± 0,06	0,47 ± 0,04
110	0,35 ± 0,08	0,21 ± 0,01
122	~ 0	~ 0
130	~ 0	~ 0

A umidade de equilíbrio, para os dois produtos, mostrou-se inversamente proporcional ao aumento da temperatura de secagem, atingindo o valor próximo de zero para os valores de temperatura estudados. A PTS I apresenta umidade de equilíbrio superior a PTS II nas temperaturas de 90, 98 e 110°C, sugerindo que o formato do produto tem influência na umidade do produto. No trabalho realizado por Cassini (2004), foram estudados três tipos de proteína texturizada de soja com mesma composição, mas diferentes entre si quanto à forma e ao tamanho. A umidade de equilíbrio obtida pelos autores foi considerada não dependente da temperatura e distinta para cada produto, com valores de 0,40, 0,36 e 0,84 g/100g m.s.. Os valores de umidade de equilíbrio obtidos no presente trabalho para PTS I e PTS II, inferiores a 1 g/100g m.s., são da mesma ordem de grandeza daqueles resultados obtidos pelo autor.

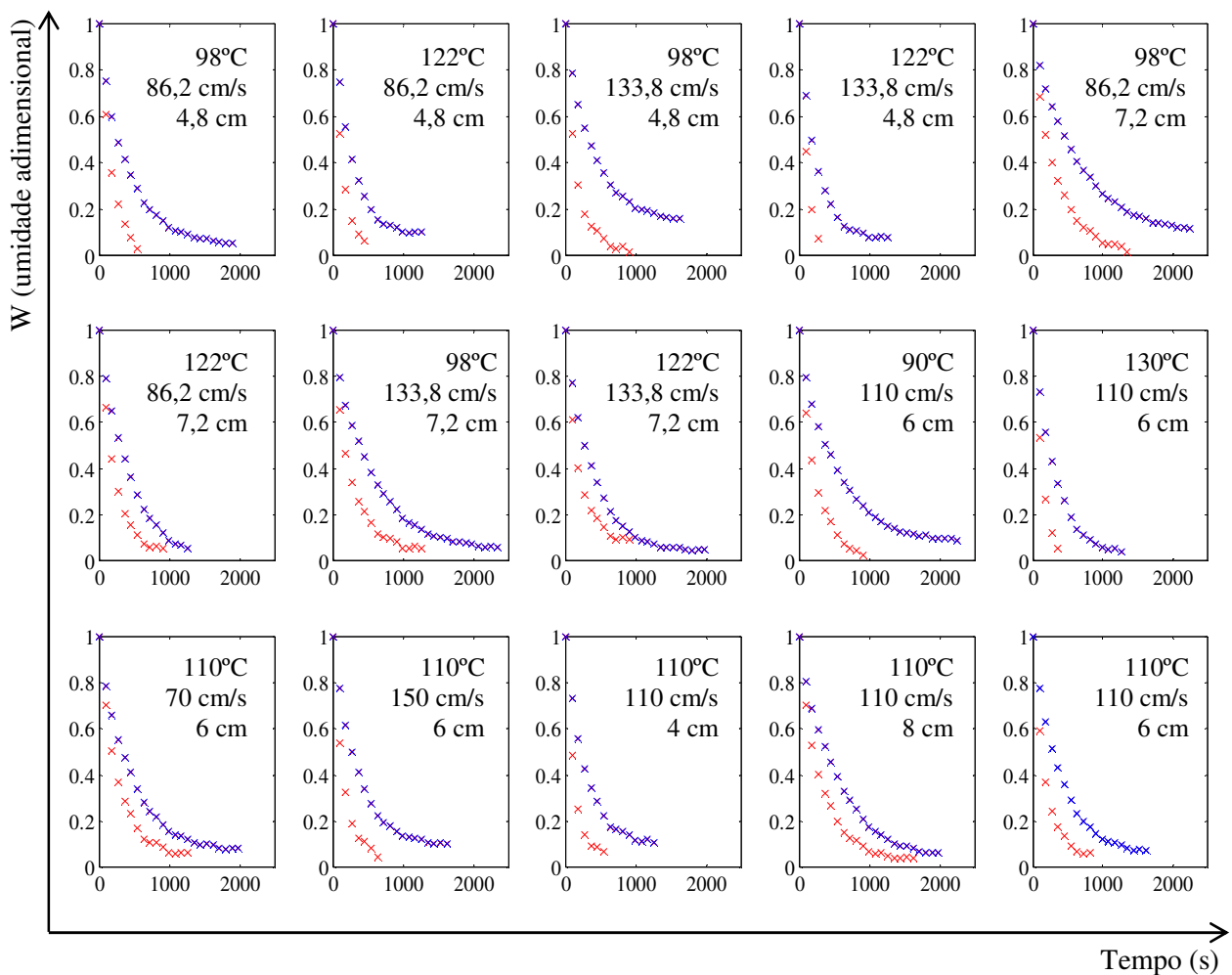
Nas temperaturas mais elevadas (122 e 130°C), a umidade final dos produtos foi próxima de zero, porque os mesmos foram quase completamente secos, restando pouca água ligada residual no alimento.

Na maioria dos estudos de secagem de alimentos são utilizadas temperaturas brandas, dificultando a comparação dos resultados obtidos neste trabalho. Akanbi et al. (2006), por exemplo, secaram fatias de tomate à 45, 60 e 75°C, no máximo entre 105 e 180 minutos, e obtiveram umidades de equilíbrio de 18, 11 e 10g/100g m.s. respectivamente. A umidade de

equilíbrio é um parâmetro que nem sempre é determinado nos trabalhos de secagem, pois depende tempo, altera consideravelmente a qualidade do produto até o final do experimento e, muitas vezes, é um valor tão ínfimo que é difícil de ser quantificado. Alguns autores, como é o caso de Caucha et al. (2004), que secaram banana passa à 50, 60 e 70°C, e de Pezzutti e Crapiste (1997) que secaram alho à 45, 60 e 75°C, simplificaram os modelos de secagem ao considerar a umidade de equilíbrio sendo zero.

### 5.3.2 Curvas de secagem

Conforme citado na seção 4.2.3, foram realizados 18 experimentos de secagem para PTS I e 17 experimentos para PTS II. A Figura 5.11 ilustra os resultados de secagem da PTS I e PTS II, apresentando a umidade adimensional do produto ao longo do tempo. Nos gráficos, a legenda representa a condição de operação utilizada: temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem e altura de produto. Convém ressaltar que a escala utilizada é a mesma em todos os gráficos para facilitar a comparação.



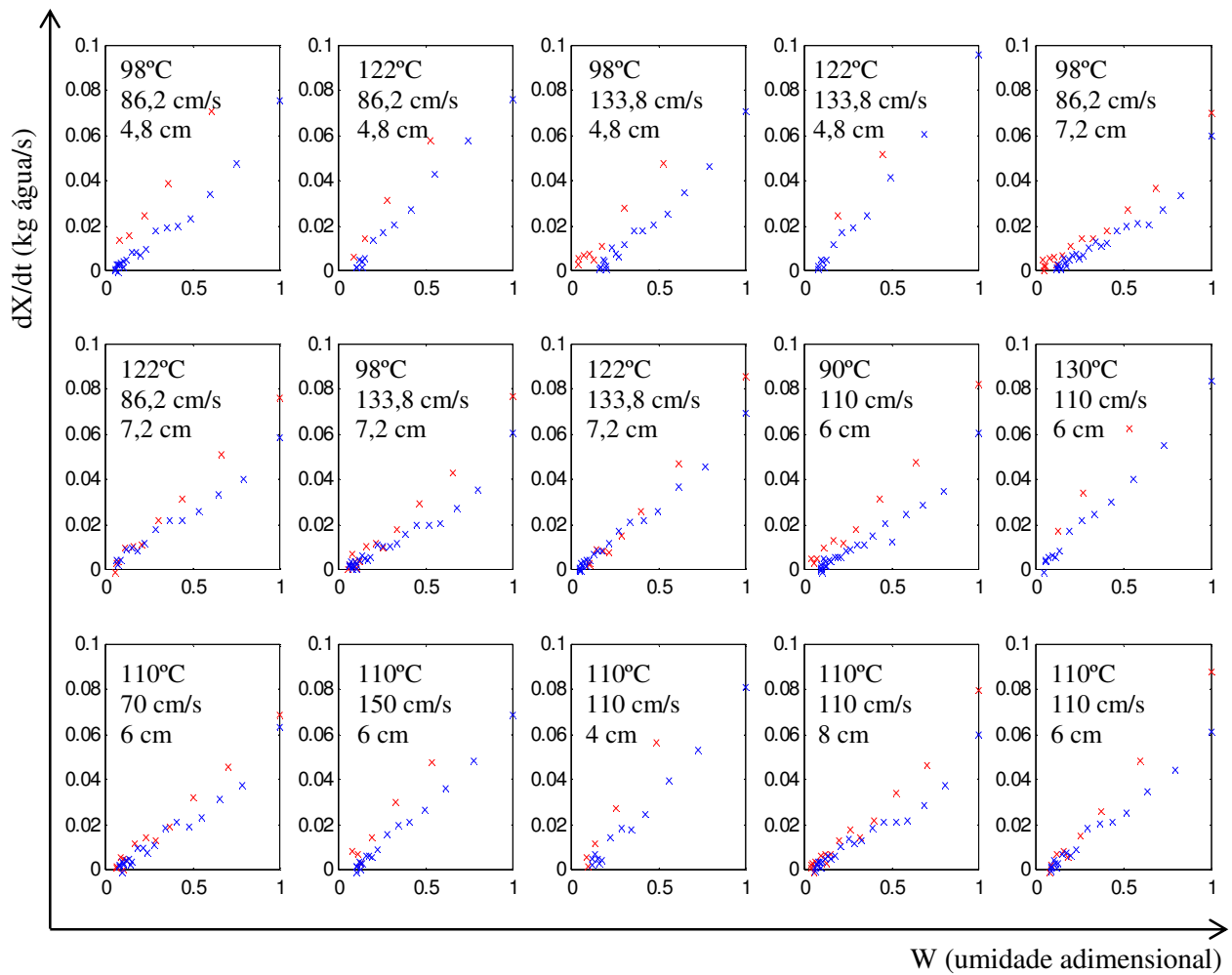
**Figura 5.11:** Dados de secagem de PTS I (vermelho) e PTS II (azul) em todos os tratamentos – umidade adimensional em função do tempo (s).

Comparando-se as curvas de secagem dos dois produtos, obtidas a partir da realização do mesmo tratamento (mesma condição de operação), percebe-se que para um dado tempo, a umidade da PTS I é sempre inferior à umidade da PTS II. Isso significa que a transferência da água contida no produto para o ar de secagem se dá mais rapidamente nas amostras de PTS I. Cassini et al. (2006a) estudaram a influência da forma e tamanho de PTS no tempo total de secagem e obtiveram resultados semelhantes. O produto de maior tamanho demorava mais a secar quando comparada com outro produto de menor tamanho, sendo que a secagem dos mesmos também era controlada pelo processo difusivo.

A diferença observada entre os produtos é a forma e o tamanho dos mesmos. A PTS I é porosa e tem forma de *flake* e, portanto, possui grande área superficial. A PTS II também é um produto poroso, haja vista que é obtida por extrusão, mas o tamanho dos poros são maiores, pois atravessam o produto, e com isso o ar tem que percorrer muito mais caminhos para realizar a secagem do produto.

A fim de determinar o comportamento da velocidade de secagem dos produtos em estudo, foi calculada a variação da umidade adimensional entre dois pontos consecutivos em todos os experimentos. A Figura 5.12 apresenta os resultados de velocidade de secagem da PTS I e PTS II, através da variação da umidade adimensional do produto ao longo do tempo. Nos gráficos, a legenda representa a condição de operação utilizada: temperatura do ar de secagem, velocidade do ar de secagem e altura de produto. As escalas de velocidade e tempo utilizadas são as mesmas em todos os gráficos pra facilitar a comparação.

A partir da comparação das curvas de secagem apresentadas na Figura 5.12 com a Figura 2.4, pode-se concluir que existe apenas período de taxa decrescente de secagem para PTS I e PTS II. Nessa etapa, a taxa com que a água migra do interior do sólido para a superfície é menor do que a taxa com que a massa de água é retirada da superfície. A secagem dos produtos, então, é controlada pelo processo difusivo. Portanto, haverá influência dos parâmetros operacionais avaliados nos experimentos, ou seja, a velocidade e temperatura do ar de secagem e altura do produto, se estes tiverem relação com a facilidade ou dificuldade da água difundir do interior do produto até sua superfície.



**Figura 5.12:** Velocidade de secagem de PTS I (vermelho) e PTS II (azul) em todos os tratamentos em função da umidade adimensional.

### 5.3.3 Influência dos parâmetros de secagem

A influência dos parâmetros de secagem: temperatura e velocidade de secagem e altura de camada de produto de PTS I e PTS II foi analisada a partir do planejamento exposto na Tabela 4.5 e considerando como a variável de resposta a umidade adimensional da PTS no tempo 360s para todos os experimentos da PTS I e 1170s para os experimentos da PTS II. A escolha desses tempos de secagem deve-se ao fato destes corresponderem ao penúltimo ponto experimental comum para todos os experimentos de cada produto. A Tabela 5.7 apresenta os valores de  $W$  correspondente ao tempo 360s para os experimentos de secagem de PTS I e tempo de 1170s para PTS II.



**Tabela 5.7:** Valores de umidade adimensional (W) no tempo de secagem de 360s para PTS I e 1170s PTS II

Exp	Fatores			W	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	PTS I	PTS II
1	-1	-1	-1	0,1337	0,1020
2	+1	-1	-1	0,0919	0,1038
3	-1	+1	-1	0,1260	0,1947
4	+1	+1	-1	0,0195	0,0817
5	-1	-1	+1	0,3243	0,2307
6	+1	-1	+1	0,2060	0,0677
7	-1	+1	+1	0,2576	0,1537
8	+1	+1	+1	0,2169	0,0845
9	-1,68	0	0	0,2201	0,1722
10	+1,68	0	0	0,0510	0,0517
11	0	-1,68	0	0,2859	0,1356
12	0	+1,68	0	0,1250	0,1284
13	0	0	-1,68	0,0924	0,1192
14	0	0	+1,68	0,3198	0,1394
15	0	0	0	0,1851	0,1151
16	0	0	0	0,1880	0,1283
17	0	0	0	0,1604	0,1246
18	0	0	0	0,1584	-

A análise de variância (ANOVA) foi a metodologia de estudo estatístico para determinar a influência dos parâmetros operacionais no tempo total de secagem. A Tabela 5.8 apresenta os valores de  $F_{calculado}$  e  $F_{tabelado}$  para um nível de confiança de 95% e graus de liberdade do resíduo iguais a 3 e 2 para PTS I e PTS II, respectivamente, em conjunto com a avaliação sobre a significância do fator avaliado. O fator é considerado significativo quando  $F_{calculado}$  é maior que o  $F_{tabelado}$ .

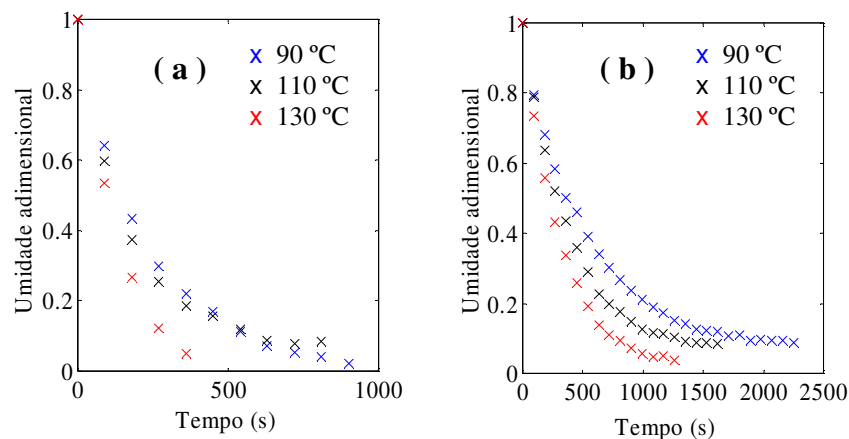
**Tabela 5.8:** Valor F da análise estatística da influência dos parâmetros operacionais de secagem para PTS I e PTS II

Fator	PTS I			PTS II		
	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Significativo	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	Significativo
T	103,45	10,13	S	199,09	18,51	S
T <sup>2</sup>	12,46	10,13	S	0,16	18,51	N
v	48,81	10,13	S	1,27	18,51	N
v <sup>2</sup>	4,23	10,13	N	44,94	18,51	S
h	305,16	10,13	S	2,46	18,51	N
h <sup>2</sup>	4,45	10,13	N	39,77	18,51	S
T + v	0,08	10,13	N	0,30	18,51	N
T + h	0,06	10,13	N	9,83	18,51	N
V + h	0,30	10,13	N	12,22	18,51	N

De acordo com o resultado apresentado na Tabela 5.8, os parâmetros temperatura e velocidade do ar de secagem e altura de camada do produto são estatisticamente significativos com relação ao valor de umidade do produto considerando tempo de secagem constante para cada produto. A análise dos resultados em função dos diferentes parâmetros operacionais de secagem foi avaliada, separadamente, a seguir.

### 5.3.3.1 Influência da temperatura do ar de secagem

A Figura 5.13 ilustra o comportamento de secagem da PTS I e PTS II na situação particular de velocidade do ar de secagem (110 cm/s) e altura de produto (6 cm) constantes, apresentando a umidade adimensional do produto ao longo do tempo. Neste caso, a escala utilizada não é a mesma nos dois gráficos.



**Figura 5.13:** Influência da temperatura do ar de secagem no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 100 cm/s e 6 cm.

Através da observação de ambas figuras, pode-se perceber, claramente, a influência da variação da temperatura do ar de secagem sobre o tempo total do processo. A análise estatística dos resultados confirma a afirmação anterior, pois o valor de F calculado para o fator temperatura do ar de secagem é cerca de dez vezes maior que o F tabelado para os dois produtos. Conforme esperado, quanto maior é a temperatura, menor é o tempo necessário para secagem, pois maior é a difusividade mássica da água no produto.

O processo difusivo que controla a secagem de PTS I e PTS II é diretamente influenciado pela temperatura. A migração das moléculas de água contidas no interior dos sólidos é facilitada pelo aumento da difusividade mássica. No caso da PTS I, os resultados obtidos à 90°C e 110°C são próximos, mas o aumento da temperatura do ar para 130°C reduz consideravelmente o tempo total de secagem. Para PTS II, o efeito da mudança da temperatura foi maior, com as curvas experimentais de secagem bem afastadas entre si.

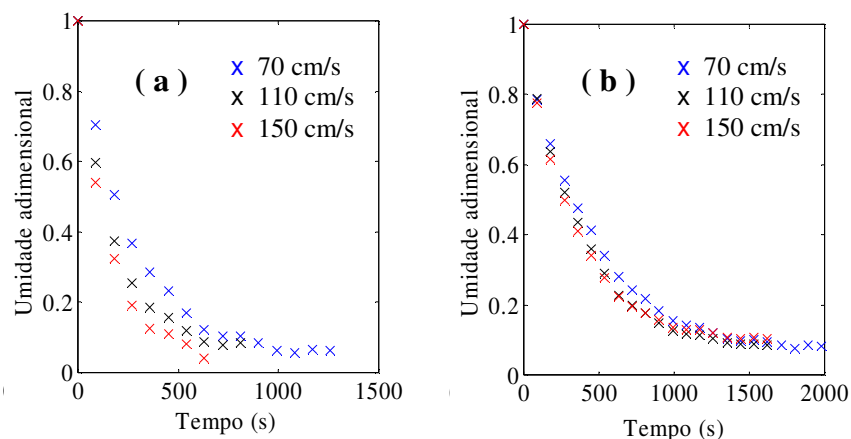
Ressalta-se que o tempo de secagem desses produtos é bastante baixo quando comparado com outros alimentos, principalmente pela alta temperatura empregada. A secagem de alho realizada por Pezzutti e Crapiste (1997), por exemplo, demorou 20 horas a 75°C e a secagem de amora realizada por Maskan e Gogus (1998) levou 13 horas a 80°C. No

experimento de secagem de PTS realizado por Cassini et al. (2006a), no qual foram utilizadas temperaturas elevadas (90-130°C), o tempo necessário foi da ordem de 30 minutos.

A temperatura empregada no processo de secagem de alimentos, em geral, é escolhida baseada em dois principais fatores. O primeiro fator refere-se ao fato de que o alimento pode sofrer alteração de suas características sensoriais e organolépticas dependendo da temperatura à qual é exposto, principalmente com relação a escurecimento, encolhimento e alteração da textura quando é submetido à alta temperatura. Portanto, deve-se avaliar a redução do tempo de secagem do produto conforme utiliza-se maior temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do produto final. O outro fator a ser avaliado na escolha da temperatura é o custo energético da utilização de calor para processamento do alimento. Assim como no caso anterior, é necessário avaliar os prós e os contras da escolha da temperatura do ar de secagem, pois baixa temperatura implica em tempo de secagem maior.

### 5.3.3.2 Influência da velocidade do ar de secagem

A Figura 5.14 apresenta o resultado da secagem de PTS I e PTS II na situação particular de temperatura do ar de secagem (110 °C) e altura de produto (6 cm) constantes, apresentando a umidade adimensional do produto ao longo do tempo. Novamente, a escala utilizada é diferente nos dois gráficos.



**Figura 5.14:** Influência da velocidade do ar de secagem no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 110°C e 6 cm.

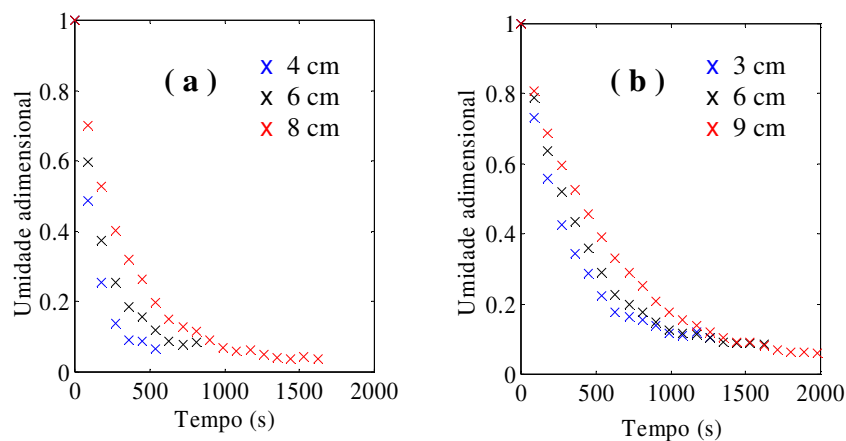
A análise das curvas de secagem revela que a velocidade do ar influencia significativamente o tempo de secagem para a PTS I. Neste caso, o aumento da velocidade diminui o tempo total de processo, resultado comumente encontrado para secagem de alimentos, tais como nos estudos de alho (Pezzutti e Crapiste, 1997) e PTS (Cassini et al., 2006a). Para PTS II, as curvas são praticamente coincidentes e não se observa a influência desse fator graficamente. De acordo com a análise estatística dos dados (Tabela 5.8), o F calculado do fator velocidade do ar de secagem é quase cinco vezes maior que o valor de F tabelado para PTS I e cerca de duas vezes e meia maior para PTS II. Para os dois produtos estudados, a velocidade do ar de secagem mostrou-se significativa estatisticamente.

A velocidade do ar de secagem tem influência direta no coeficiente de transferência de calor, o qual é importante nos processos controlados pela convecção. No caso desses produtos, a secagem ocorre somente à taxa decrescente e a difusão é quem controla a operação. Para PTS I, é possível que a convecção tenha papel mais importante do que para a PTS II, pois o processo difusivo é mais lento que o processo convectivo.

No caso da PTS II, pode-se dizer que o emprego da velocidade do ar de 150 cm/s não reduziu substancialmente o tempo total de secagem quando comparado com os resultados obtidos utilizando velocidade do ar de secagem de 70 cm/s de acordo com a Figura 5.14 (b). Não seria interessante, economicamente, aquecer maior quantidade de ar para promover a secagem do alimento com velocidade do ar maior, quando pode-se utilizar menos energia para o aquecimento do fluido e obter praticamente o mesmo efeito de tempo total de secagem. A secagem da PTS I, por outro lado, é passível de estudo sobre a melhor condição de secagem, levando em consideração o custo de aquecimento do ar de secagem e o tempo total de secagem.

### 5.3.3.3 Influência da altura de produto

A Figura 5.15 apresenta o resultado da secagem de PTS I e PTS II na situação particular de velocidade (110 cm/s) e temperatura do ar de secagem (110 °C) constantes, apresentando a umidade adimensional do produto ao longo do tempo. Neste caso, a escala utilizada é a mesma nos dois gráficos.



**Figura 5.15:** Influência da altura de produto no tempo de secagem de PTS I (a) e PTS II (b) a 100 cm/s e 110°C.

O resultado da influência da altura de produto no tempo de secagem foi similar para os dois produtos. Para ambos os produtos, verifica-se que, ao contrário dos demais fatores, quanto maior a altura de camada de produto, maior o tempo total de secagem, ou seja, a relação é proporcional. A análise estatística confirma a influência da altura de camada de produto sobre o tempo total de secagem, pois este fator é estatisticamente significativo. O valor F calculado é trinta vezes maior que o F tabelado para PTS I, enquanto para PTS II essa razão é de cerca de duas vezes.

A formação de uma torta de produto no interior do cesto de secagem faz com que o mesmo se comporte como um leito com enchimento de partículas sólidas, no qual a posição dessas partículas é fixada. Nesse tipo de experimento, verifica-se uma grande área de superfície de transferência de calor e de massa, através da qual há escoamento turbulento de ar. Quanto maior a compactação desse leito, mais difícil é a passagem de ar através do mesmo, resultando em maior tempo de secagem (Incropera e Dewitt, 2003).

A maior influência da altura de camada de produto para PTS I deve-se ao fato de que a torta formada pela PTS I é compacta, pois as partículas têm um tamanho que facilita a sua acomodação sem deixar muitos espaços vazios. No caso da PTS II, que é um produto mais volumoso, mesmo que seu tamanho seja pequeno com relação ao tamanho do cesto, o produto não se acomode tão compactado quanto a PTS I.

No trabalho realizado por Cassini et al. (2006a), a PTS de maior tamanho (maior que a PTS II deste trabalho), não formava um leito compacto de partículas, pois não era possível acomodá-la no interior do cesto. Em função disso, a altura do produto não influenciou o tempo total de secagem, uma vez que havia caminhos preferenciais de passagem de ar ao redor do produto.

Na escolha da melhor condição de secagem, pode-se considerar que quanto menor a altura de camada de produto, mais fácil a passagem do ar de secagem através da torta de produto formada e, conseqüentemente, menor o tempo total de secagem. Obviamente que a utilização de uma torta de produto com menor altura implica em um secador com maior dimensão para compensar a distribuição do produto.

#### ***5.3.4 Ajuste de modelos de secagem***

Para cada um dos modelos de secagem (Equações 2.18 a 2.20), foram estimados os parâmetros e calculados os erros médios relativos correspondentes a cada experimento. As Tabelas 5.9 e 5.10 apresentam os erros médios relativos obtidos do ajuste dos modelos de secagem para PTS I e PTS II respectivamente. Nesta tabela, o ajuste 1 refere-se ao ajuste realizado com todos os dados experimentais disponíveis, enquanto que o ajuste 2 foi aquele realizado utilizando apenas os valores de umidade do produto superiores a 1% (b.s.), uma vez que valores muito baixos podem distorcer o resultado e têm pouca aplicação prática.

Os valores de umidade adimensional em função do tempo para cada experimento estão apresentados no Apêndice C, assim como os parâmetros estimados para os dois produtos e para os três modelos de secagem.

**Tabela 5.9:** EMR de modelos de secagem para PTS I.

Exp	Fatores			Modelo exponencial		Modelo Page		Modelo logarítmico	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	Ajuste		Ajuste		Ajuste	
				1	2	1	2	1	2
1	-1	-1	-1	8,31	8,31	7,78	7,78	8,38	8,38
2	+1	-1	-1	32,66	7,71	21,79	4,84	33,05	7,78
3	-1	+1	-1	38,14	35,69	14,82	10,32	39,62	36,97
4	+1	+1	-1	18,95	4,24	15,78	2,23	19,00	4,25
5	-1	-1	+1	17,27	12,79	14,77	9,45	21,28	17,68
6	+1	-1	+1	39,36	15,12	27,96	9,13	40,59	15,99
7	-1	+1	+1	28,27	28,27	10,59	10,59	32,08	32,08
8	+1	+1	+1	26,75	26,75	8,69	8,69	29,61	29,61
9	-1,68	0	0	9,45	9,45	6,50	6,50	11,31	11,31
10	+1,68	0	0	11,11	10,28	5,09	2,71	11,56	10,53
11	0	-1,68	0	22,96	22,96	11,85	11,85	25,43	25,43
12	0	+1,68	0	34,48	19,70	22,90	7,87	36,16	20,56
13	0	0	-1,68	42,67	23,15	36,89	14,17	43,70	23,70
14	0	0	+1,68	26,56	26,56	10,32	10,32	30,99	30,99
15	0	0	0	25,74	25,74	8,60	8,60	27,88	27,88
16	0	0	0	24,77	24,78	7,67	7,67	26,87	26,87
17	0	0	0	12,79	12,79	10,72	10,72	14,08	14,08
18	0	0	0	22,53	8,45	32,66	2,32	22,16	9,17

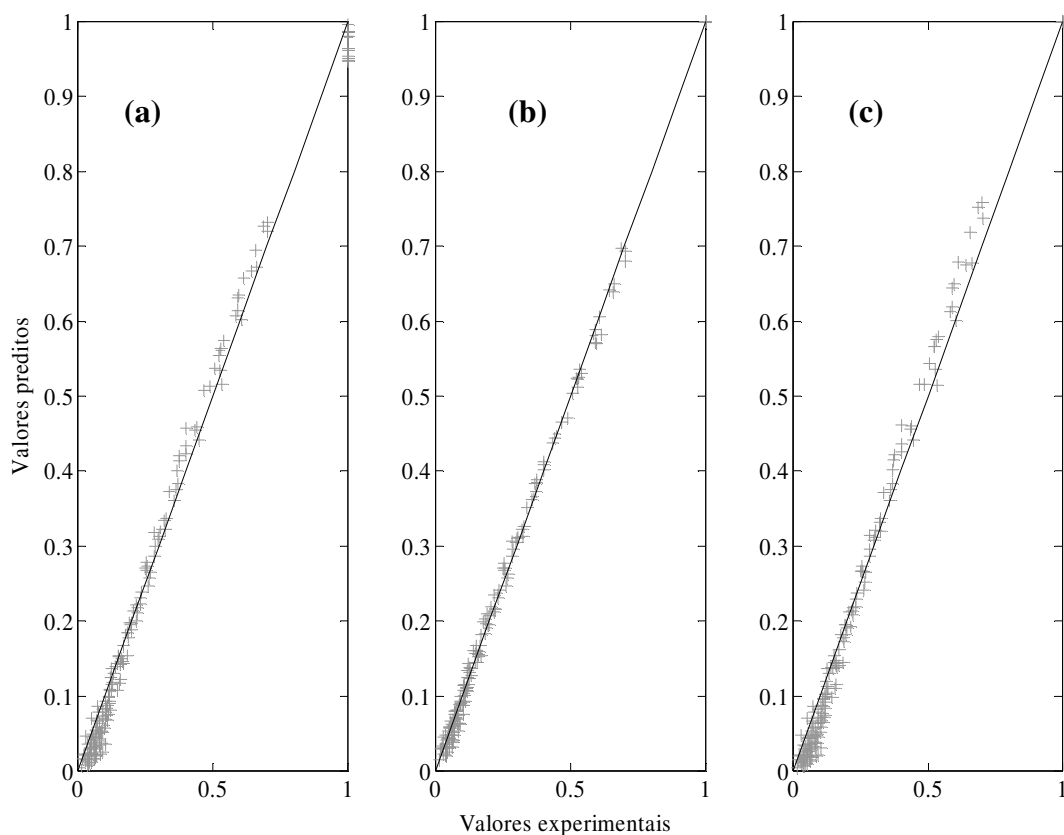
**Tabela 5.10:** EMR de modelos de secagem para PTS II.

Exp	Fatores			Modelo exponencial		Modelo Page		Modelo logarítmico	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	Ajuste		Ajuste		Ajuste	
				1	2	1	2	1	2
1	-1	-1	-1	22,13	22,13	8,45	8,45	26,97	26,97
2	+1	-1	-1	22,58	22,58	14,06	14,06	24,07	24,07
3	-1	+1	-1	16,11	16,11	7,13	7,13	21,25	21,25
4	+1	+1	-1	26,45	26,45	14,16	14,16	29,41	29,41
5	-1	-1	+1	11,64	11,64	4,92	4,82	16,69	16,69
6	+1	-1	+1	8,12	2,96	8,15	2,93	8,20	2,93
7	-1	+1	+1	16,74	16,74	7,67	7,67	21,44	21,44
8	+1	+1	+1	23,57	23,57	14,77	14,77	26,30	26,30
9	-1,68	0	0	17,43	17,43	7,94	7,94	23,14	23,14
10	+1,68	0	0	21,24	10,64	14,71	6,26	22,60	11,69
11	0	-1,68	0	18,94	18,94	9,91	9,91	22,48	22,48
12	0	+1,68	0	22,05	22,05	11,77	11,77	25,49	25,49
13	0	0	-1,68	20,99	20,99	9,85	9,85	23,58	23,58
14	0	0	+1,68	8,35	8,35	5,40	5,40	10,95	10,95
15	0	0	0	17,51	17,51	10,64	10,61	19,97	19,97
16	0	0	0	13,55	13,55	7,05	7,05	16,56	16,56
17	0	0	0	12,93	12,93	6,54	6,54	16,29	16,29

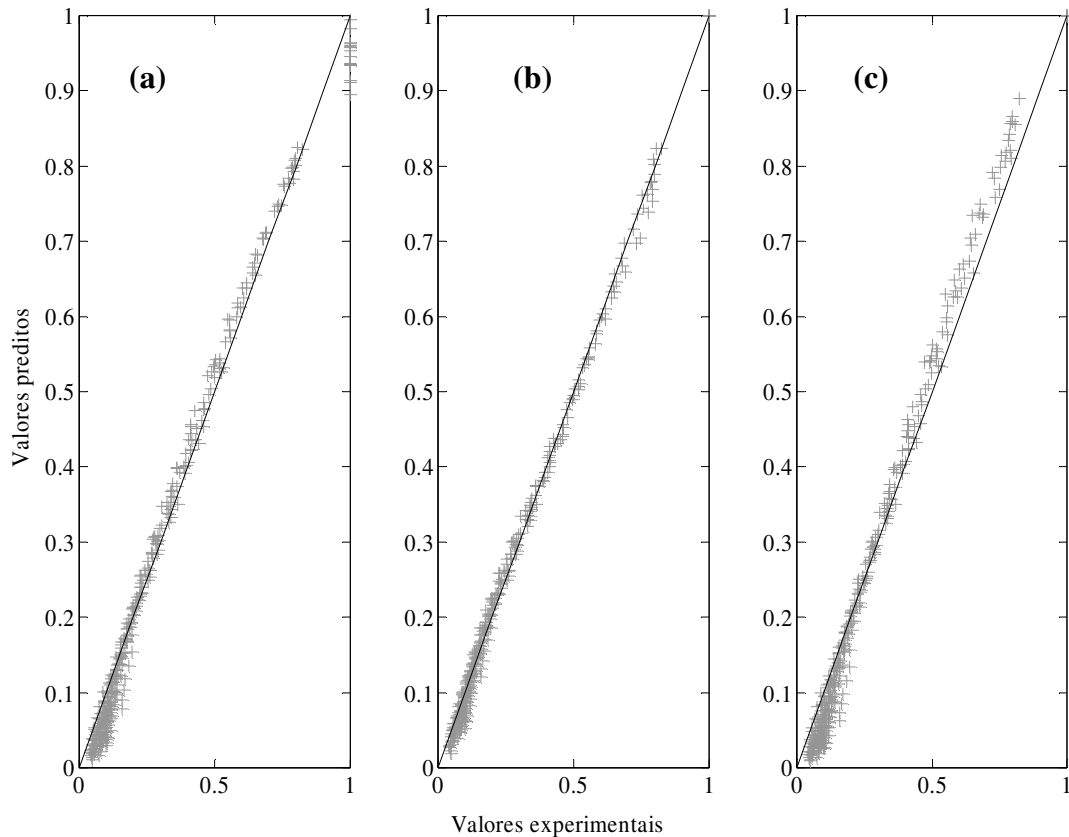
O ajuste 2 apresentou resultados muito melhores do que o ajuste 1 para os três modelos avaliados para PTS I. Em compensação, para PTS II, houve pouca diferença entre os ajustes 1 e 2, pois a maior parte dos pontos experimentais já apresentam umidade superior a 1% (b.s.). Porém, já que o ajuste 2 foi o que apresentou melhores resultados, esses dados é que serão utilizados na continuação do trabalho.

Com relação aos modelos, para PTS I, os resultados dos modelos logarítmico e exponencial foram próximos entre si, com relação ao EMR calculado. No entanto, o modelo de Page foi o que apresentou melhor resultado de EMR, com valor mínimo de 2,23% e máximo de 14,17%. Com relação à PTS II, o modelo exponencial obteve EMR médio inferior ao logarítmico, mas ambos superiores ao de Page. O valor mínimo de EMR calculado para o modelo de Page foi 2,93% e o valor máximo foi 14,77%.

Conforme proposto inicialmente, além do EMR, também será considerado o gráfico dos valores preditos em função dos valores observados como critério de avaliação dos modelos. As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam, para PTS I e PTS II, os gráficos dos valores preditos pelos três modelos em análise em função dos valores experimentais. Os pontos correspondem os dados de secagem com umidade superior a 1% (b.s.), que são aqueles dos 18 experimentos para PTS I e 17 experimentos para PTS II. A reta preta, com inclinação igual a um, corresponde ao resultado ideal, no qual os valores medidos são iguais aos valores calculados pelo modelo.



**Figura 5.16:** Valores experimentais e valores preditos pelos modelos (a) exponencial, (b) Page e (c) logarítmico para PTS I.



**Figura 5.17:** Valores experimentais e valores preditos pelos modelos (a) exponencial, (b) Page e (c) logarítmico para PTS II.

A análise das Figuras 5.16 e 5.17 revela, primeiramente, que o início do processo de secagem, quando a umidade adimensional é igual à unidade, não é adequadamente descrito pelo modelo exponencial (a). Isso ocorre porque no tempo igual a zero, a umidade adimensional predita é igual à constante  $C_1$ , que é apenas próxima do valor unitário. Em seguida, percebe-se que o modelo logarítmico (c) tende a super-estimar os valores iniciais e sub-estimar os valores finais do processo de secagem. Sogi et al. (2003) realizaram experimentos de secagem com sementes de tomate e também ajustaram os modelos exponencial e logarítmico aos dados experimentais. Porém, a análise dos modelos revelou que o modelo logarítmico subestima a parte inicial da curva de secagem, enquanto o modelo exponencial super-estima o estágio final.

O modelo de Page (b) foi aquele que apresentou o resultado mais interessante para ambos produtos. O ponto inicial, correspondente ao tempo zero e umidade unitária, é predito adequadamente por este modelo. Outro aspecto satisfatório no resultado é que na relação entre os valores preditos e os experimentais não há padrão na tendência de distribuição dos pontos, ao contrário dos demais modelos analisados. Aliado a esse bom desempenho, tem-se que o modelo de Page apresentou os menores valores médios de EMR e, portanto, é o que melhor ajustou os dados experimentais de PTS I e PTS II.

A Tabela 5.11 apresenta os parâmetros ajustados para o modelo de Page, utilizando os dados experimentais com umidade superior a 1% (b.s.) para PTS I e PTS II.



**Tabela 5.11:** Estimação dos parâmetros do modelo de Page para PTS I e PTS II

Exp	Fatores			PTS I		PTS II	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
1	-1	-1	-1	0,005092	1,019535	0,008075	0,799760
2	+1	-1	-1	0,009373	0,942163	0,009219	0,808178
3	-1	+1	-1	0,018307	0,800054	0,012365	0,695826
4	+1	+1	-1	0,007098	1,049767	0,012564	0,778184
5	-1	-1	+1	0,008146	0,842435	0,005861	0,778439
6	+1	-1	+1	0,007242	0,908439	0,002399	0,995473
7	-1	+1	+1	0,013911	0,771709	0,005372	0,824598
8	+1	+1	+1	0,021910	0,712239	0,005496	0,866549
9	-1,68	0	0	0,007936	0,894366	0,007595	0,765221
10	+1,68	0	0	0,004381	1,101742	0,004620	0,931528
11	0	-1,68	0	0,009231	0,829688	0,006544	0,808725
12	0	+1,68	0	0,015652	0,822342	0,009499	0,769206
13	0	0	-1,68	0,019890	0,807309	0,011989	0,755882
14	0	0	+1,68	0,009405	0,813884	0,003457	0,895021
15	0	0	0	0,019117	0,751326	0,005919	0,842477
16	0	0	0	0,017264	0,772716	0,005078	0,885921
17	0	0	0	0,009390	0,896390	0,005993	0,829774
18	0	0	0	0,010038	0,887075	-	-

Com o intuito de propor um modelo empírico de secagem onde a umidade seja dependente dos fatores do processo (h, v, T e t), foi proposto um modelo da forma:

$$k = a(1) + a(2).T + a(3).T^2 + a(4).v + a(5).v^2 + a(6).h + a(7).h^2 + a(8).T.v + \dots + a(9).T.h + a(10).v.h + a(11).T.v.h \quad (5.1)$$

Para tanto, foi avaliada a dependência dos parâmetros (k<sub>1</sub> e k<sub>2</sub>) do modelo de Page, através da análise de um planejamento fatorial composto, onde a variável de resposta são os parâmetros do modelo (Tabela 5.11).

Foi realizado o teste *t* para cada um dos parâmetros estimados, a fim de avaliar se os mesmos são, estatisticamente, iguais ou diferentes de zero. Na tabela C.7 do Apêndice C estão os parâmetros estimados da Equação 5.1 para PTS I e PTS II respectivamente. O valor tabelado da distribuição *t* para PTS I é 3,1824 e para PTS II é 4,3027, considerando grau de confiança de 95% e graus de liberdade do resíduo igual a três (PTS I) e dois (PTS II). Assim, aqueles parâmetros cujo valor *t* calculado foi superior ao tabelado são estatisticamente diferentes de zero.

Com base nos resultados, os parâmetros foram novamente estimados, mas desconsiderando aqueles nulos, e foi determinada a expressão correspondente. A Tabela 5.12 apresenta a equação ajustada para cada constante do modelo de Page para PTS I e PTS II respectivamente. Os valores apresentados abaixo dos parâmetros (entre parênteses) correspondem ao desvio padrão dos mesmos.

**Tabela 5.12:** Influência dos parâmetros operacionais de secagem no ajuste das constantes do modelo de Page para PTS I e PTS II.

Produtos	Constantes
PTS I	$k_1 = 0,011854$ ( $\pm 0,001169$ )
	$k_2 = 0,867955$ ( $\pm 0,017794$ )
PTS II	$k_1 = 0,005926 + 0,001115.v + 0,000834.v^2 - 0,002743.h + 0,000728.h^2$ ( $\pm 0,00022$ ) ( $\pm 0,000138$ ) ( $\pm 0,000145$ ) ( $\pm 0,000138$ ) ( $\pm 0,000145$ )
	$k_2 = 0,825339 + 0,046110.T + 0,045209.h$ ( $\pm 0,007141$ ) ( $\pm 0,007971$ ) ( $\pm 0,007971$ )

Também foi calculado o valor F para as fontes de variação associadas aos parâmetros diferentes de zero, assim como o novo valor  $t$  desses parâmetros. A Tabela 5.13 apresenta os resultados do valor  $t$  e do valor F calculado para PTS II. O valor F tabelado para PTS I é 10,13 e para PTS II é 18,51, considerando grau de confiança de 95% e graus de liberdade igual a três e dois, respectivamente, de tal forma que a fonte de variação cujo valor F calculado for superior ao tabelado é estatisticamente significativa.

O modelo quadrático completo (Equação 5.1) não foi satisfatório para ajuste de nenhuma das constantes do modelo de Page. Versões simplificadas desse modelo, no entanto, foram mais apropriadas, principalmente quando desconsideradas as interações entre fatores.

**Tabela 5.13:** Valor  $t$  e F calculado para os parâmetros da equação para as constantes do modelo de Page para PTS II.

Modelo	Constante	Parâmetro	Fonte Variação	Valor $t$	Valor F
PTS II	$k_1$	a(4)	v	8,11	65,61
		a(5)	$v^2$	5,70	33,12
		a(6)	h	-19,91	397,44
		a(7)	$h^2$	5,02	25,25
	$k_2$	a(2)	T	7,26	33,47
		a(6)	h	-4,75	32,17

Analisando as constantes do modelo exponencial de PTS I, nota-se que nenhum dos três fatores influencia o tempo total do processo de secagem e, portanto, pode ser considerado independente dos fatores avaliados, pois as equações ajustadas para  $k_1$  e  $k_2$  são constantes. Porém, uma vez que foi visto que os fatores v, h e T de fato influenciam o tempo de secagem do produto, o resultado obtido é paradoxal e pode significar que o modelo proposto não é adequado para as constantes do modelo de Page.

O resultado da PTS II foi diferente com relação aos fatores significativos nos modelos para as constantes. Para o modelo de Page, a altura de produto foi o fator mais significativo, mas a velocidade, a temperatura e os termos quadráticos da velocidade e da altura também influenciaram o comportamento de secagem desse produto.

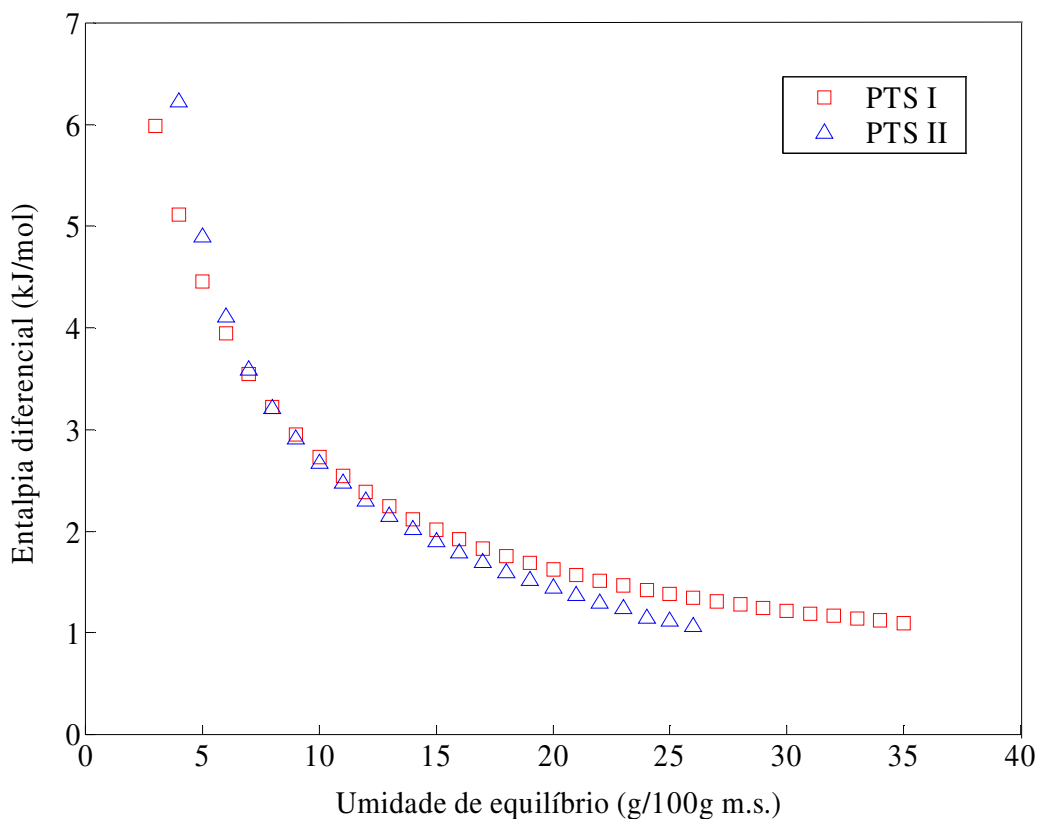
## 5.4 Propriedades termodinâmicas

Os modelos de GAB, para PTS I, e Peleg, para PTS II, foram utilizados para calcular as principais termodinâmicas de entalpia diferencial ( $q_s$ ), entropia diferencial ( $S_d$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e temperatura iso-cinética ( $T_\beta$ ), além de analisar a teoria compensatória entalpia-entropia.

### 5.4.1 Entalpia diferencial - $q_s$

Os valores de calor de sorção foram calculados de acordo com o procedimento experimental descrito na seção 4.4.1. Para PTS I, foram empregados os valores das isotermas de sorção a 10, 20, 30 e 40°C, enquanto para PTS II as isotermas de sorção à 10, 20 e 30°C. Não foram calculados os valores de sorção à 40°C, pois com eles não foram obtidos um bom ajuste das equações ( $0,7257 < R^2 < 0,9508$ ). No Apêndice D são apresentados os valores utilizados para o cálculo da entalpia diferencial..

A Figura 5.18 apresenta o calor de sorção de PTS I e PTS II em função da umidade do produto. Os resultados mostram que o calor de sorção aumenta exponencialmente com o decréscimo da umidade para ambas PTS. Esse comportamento foi observado para adsorção de tomate em fatia (Akanbi et al., 2006), amido em pó (Al-Muhtaseb et al., 2004), *kheer* - sobremesa índia a base de arroz doce (Kumar et al., 2005), gergelim (Aviara et al., 2002) e nabo (Moreira et al., 2005).



**Figura 5.18:** Entalpia diferencial versus umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II.

A explicação para a forma do gráfico, ou seja, o decréscimo acentuado na entalpia até a umidade de 15% e suave após este valor, é a diferença que existe nas ligações do hidrogênio na medida que a água é adsorvida: forças de atração entre moléculas de água adsorvida e sítios de sorção e entre as próprias moléculas de água (Akanbi et al., 2006). O maior calor de sorção verificado em baixas umidades, indica maior energia de ligação para remover a água. À medida em que a umidade do produto aumenta, o calor de sorção diminui devido à redução da interação da água com demais moléculas do sistema (Kaya e Kahyaoglu, 2005).

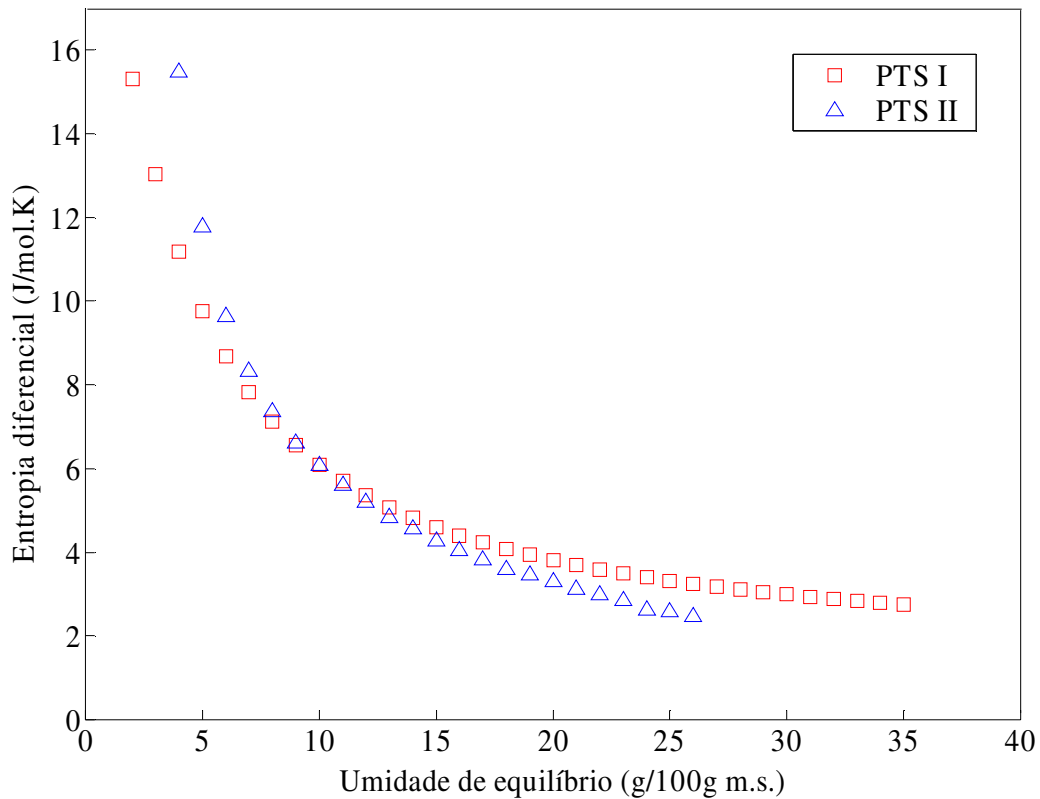
Esse comportamento físico nos estágios iniciais de sorção, verificada na região de baixa umidade do produto, deve-se à existência de sítios polares muito ativos na superfície do alimento que são preenchidos com moléculas de água, cuja umidade corresponde à de monocamada. Os maiores valores de entalpia diferencial indicam, justamente, a maior afinidade entre as moléculas de água e a superfície ativa do alimento. O calor de sorção correspondente à umidade de monocamada (aproximadamente 5% b.s.) é aproximadamente 4 kJ/mol tanto para PTS I quanto PTS II. O posterior decréscimo do calor de sorção com o aumento da umidade do produto deve-se ao fato de que, inicialmente, a sorção ocorre nos sítios mais ativos disponíveis no produto (os quais têm maior energia de ligação) e, conforme estes sítios ficam ocupados, a sorção passa a ocorrer nos sítios menos ativos, que correspondem aos menores calores de sorção (Kumar et al., 2005; Medeiros et al., 2006).

Ao serem comparados os valores de sorção em função da umidade para PTS I e PTS II, pode-se observar que não existem diferenças entre eles. Dessa forma, esses produtos, que apresentam mesma composição centesimal e são produzidos sob as mesmas condições operacionais, possuem entalpia diferencial variável apenas com a umidade do alimento e independente do formato e tamanho do produto.

#### **5.4.2 Entropia diferencial - $S_d$**

Os valores de entropia diferencial foram calculados seguindo o mesmo procedimento da Seção 5.4.1 para o cálculo da entalpia diferencial. Para a PTS I, a entropia diferencial foi calculada a partir das informações das isotermas de sorção nas quatro temperaturas estudadas. Para PTS II, foi feita a mesma desconsideração da isoterma de 40°C, por prejudicar a qualidade dos resultados.

A Figura 5.19, se mostra a variação da entropia diferencial em função da umidade para PTS I e PTS II onde pode-se observar que a entropia diferencial aumenta exponencialmente com o decréscimo da umidade para ambos produtos, comportamento que também foi observado para amido em pó (Al-Muhtaseb et al., 2004), gergelim (Aviara et al., 2002), batata (McMinn e Magge, 2003) e pestilo (Kaya e Kahyaoglu, 2005).



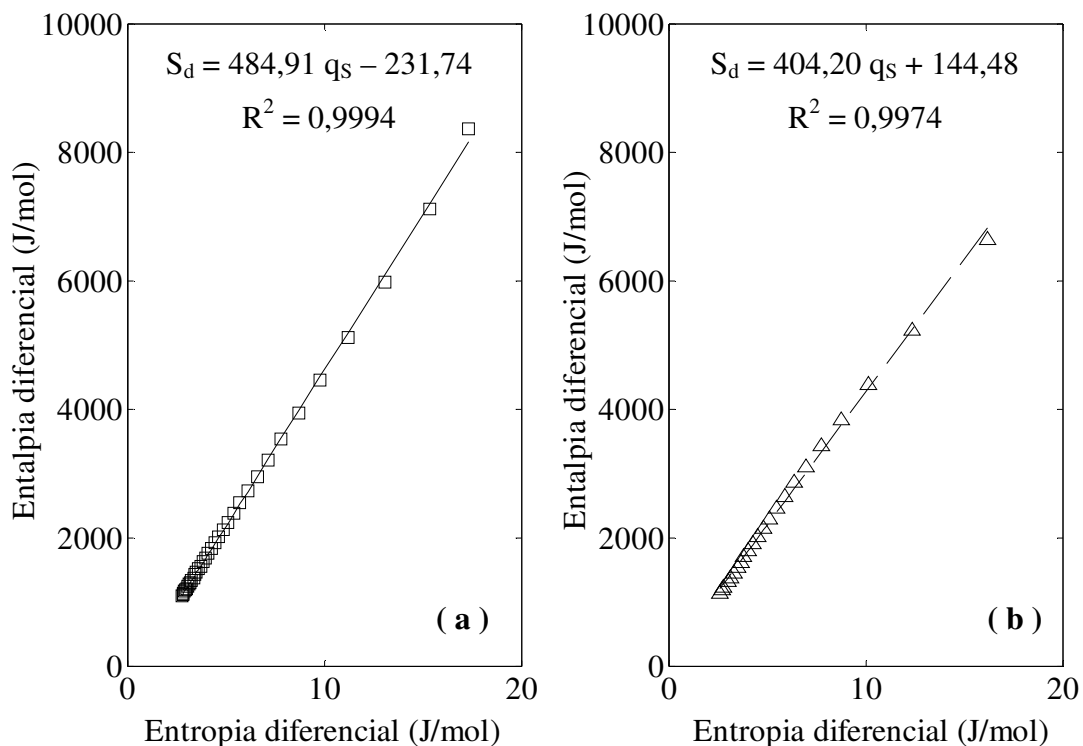
**Figura 5.19:** Entropia diferencial versus umidade de equilíbrio para PTS I e PTS II.

Al-Muhtaseb et al. (2005) afirmam que a entropia diferencial de um alimento é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em um determinado nível energético e conforme ocorre a adsorção por parte do produto, os sítios específicos vão sendo ocupados pelas moléculas de água, sendo que as entropias associadas aos sítios que ainda estão livres tornam-se cada vez menores. Aviara et al. (2004) mencionam que para baixos valores de umidade, há perda do movimento rotacional das moléculas de água à medida que os sítios começam a saturar-se e, por esse motivo, existe o decréscimo nos valores de entropia diferencial com o aumento da umidade do produto.

Os valores de entropia que correspondem aos valores de monocamada (aproximadamente 5% b.s.) foram entre 10 e 12 kJ/mol.K., tendendo a um patamar entre 2 e 4 J/K.mol a partir de 20% de umidade de qualquer um dos produtos.

### 5.4.3 Teoria compensatória e temperatura iso-cinética - $T_{\beta}$

A teoria compensatória propõe que existe uma relação linear entre a entalpia e a entropia para produtos submetidos ao processo de adsorção/dessorção de água. A Figura 5.20 apresenta a relação entre entalpia diferencial e entropia diferencial para PTS I e PTS II.



**Figura 5.20:** Entalpia diferencial versus da entropia diferencial para PTS I (a) e PTS II (b).

Observa-se que os coeficientes de determinação para o ajuste da equação linear são maiores que 0,99. No resultado de PTS II, a isoterma de 40°C não foi considerada no cálculo das propriedades termodinâmicas e, portanto, sua contribuição tampouco foi considerada na análise dessa teoria.

Conforme comentado no Capítulo 2, a compensação ocorre em função das mudanças na interação molecular entre a PTS e a água. Quando um sistema estruturado contendo diversos compostos passa por uma transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação entre os compostos, conceito associado à entalpia, maior é a redução na liberdade configuracional e, conseqüentemente, maior a ordem do sistema, relacionado à entropia. Portanto, essas duas propriedades termodinâmicas apresentam proporcionalidade, conforme sugere a teoria da compensação entalpia-entropia.

A Tabela 5.14 mostra a temperatura iso-cinética e os resultados do Teste de Krug (Equações 2.10-2.13) realizado para ambos os produtos ao nível de confiança de 95%.

**Tabela 5.14:** Temperatura iso-cinética para PTS I e PTS II..

	<b>PTS I</b>	<b>PTS II</b>
Temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ )	297,73 K	292,92 K
Temperatura iso-cinética ( $\hat{T}_\beta$ )	484,90 K	404,20 K
Variância da temperatura iso-cinética ( $\text{Var}(T_\beta)$ )	4,39	17,50
Número de pares de dados (m)	35	23
$t_{m-2,\alpha/2}$	1,6924	1,7207
Intervalo de temperatura iso-cinética	[481,36 ; 488,45]	[397,00 ; 411,40]

A temperatura iso-cinética calculada para PTS I e PTS II é 484,90K (211,75°C) e 404,20K (131,05°C) respectivamente. Mc Minn et al. (2005), no estudo com batata e outras substâncias ricas em amido, concluíram que a temperatura iso-cinética depende da composição do material. No presente trabalho, no qual os dois produtos em estudo apresentam a mesma composição, a variação pode ser atribuída às diferenças existentes na forma, no tamanho e na diferença da estrutura dos mesmos.

O teste de Krug, o qual compara a temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ) com a temperatura iso-cinética, é responsável pela validação da teoria compensatória. Para PTS I e PTS II,  $T_{hm}$  difere significativamente de  $T_\beta$ , uma vez que não está contida no intervalo de confiança da temperatura iso-cinética. Assim, a teoria compensatória é válida para o fenômeno de sorção de proteína texturizada de soja.

Para temperaturas iso-cinéticas maiores que a temperatura média harmônica, o mecanismo de sorção é governado pela entalpia. Mc Minn et al. (2005) obtiveram o mesmo comportamento para a sorção de batata, sugerindo que, nesse caso, a microestrutura de alimentos amiláceos é estável e não sofre alteração durante a adsorção de água.

#### **5.4.4 Energia livre de Gibbs - $\Delta G$**

A energia livre de Gibbs de um produto, do ponto de vista termodinâmico, é parâmetro indicativo da afinidade entre o alimento e a água, pois fornece a informação sobre a espontaneidade ( $\Delta G < 0$ ) ou não espontaneidade ( $\Delta G > 0$ ) do processo de sorção (McMinn et al., 2005).

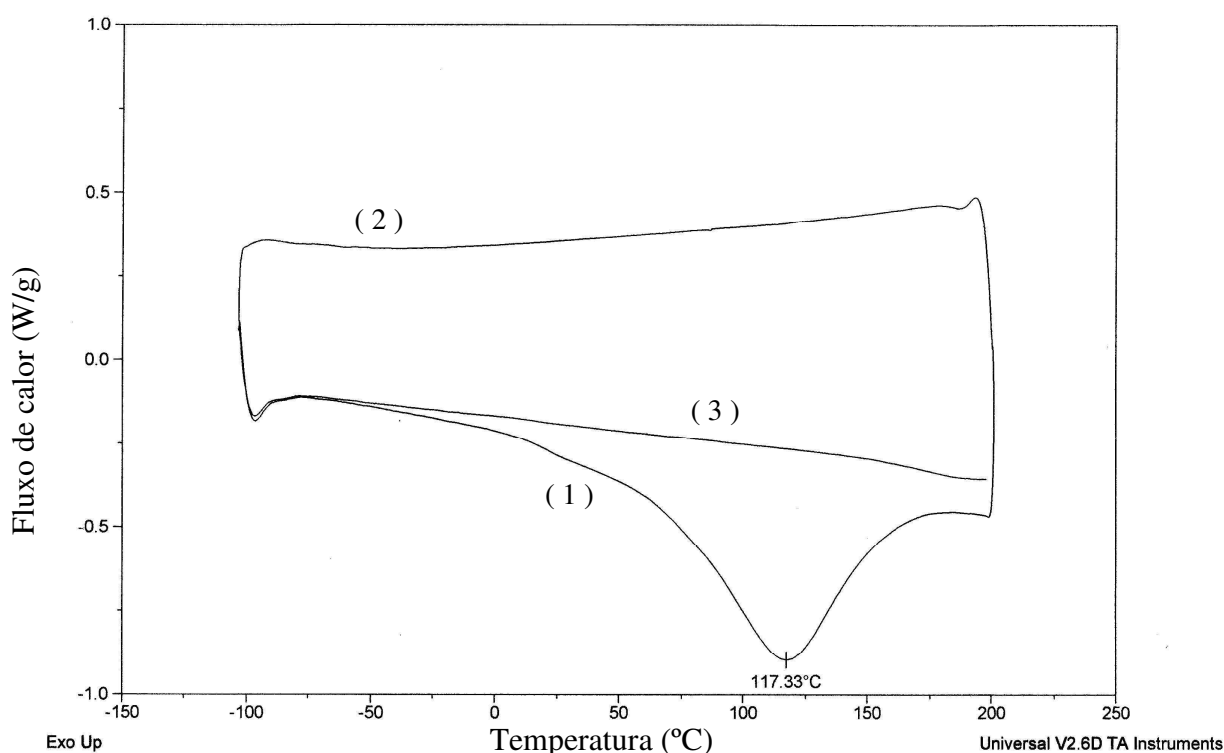
A energia livre de Gibbs foi calculada a partir das equações mostradas na Figura 5.20, cujo valor corresponde ao coeficiente independente de cada equação. Os valores da energia livre de Gibbs foram iguais a -231,74 e +144,48 J/mol para PTS I e PTS II respectivamente. Esses resultados indicam que, para PTS I, o processo de sorção de água é favorável, enquanto que, para PTS II, o processo não ocorre espontaneamente.

McMinn et al. (2005) identificaram processos espontâneos para sorção em batata e em amido de batata em pó e gel. Eles também reportam alimentos cuja sorção de água não é um processo espontâneo, tais amido de milho com alto teor de amilose e amido de milho com alto teor de amilopectina.

## 5.5 Transição vítrea para PTS I

Foram realizadas análises de DSC (Differential Scanning Calorimetry) para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da PTS I. Considerando que a  $T_g$  varia, praticamente, com a umidade, massa molar e natureza da matéria seca do produto (Khaloufi et al., 2000), optou-se por não analisar PTS II por se tratarem de produtos com mesma composição centesimal.

A Figura 5.21 apresenta o resultado da análise DSC de PTS I com atividade de água de 0,630 (25°C). Neste ensaio, a região varrida foi de -100°C a 200°C com rampa de 10°/min. A metodologia empregada consistiu nas seguintes etapas: resfriamento a -100°C, aquecimento a 200°C, resfriamento a -100°C e aquecimento a 200°C sempre com rampa de 10°C/min.



**Figura 5.21:** Termograma DSC de PTS I ( $a_w$  0,630 à 25°C) – rampa de 10°C/min.

O termograma descrito na Figura 5.21 se caracteriza por ser contínuo, porém existem três regiões bem definidas. A primeira curva (1) corresponde ao aquecimento que inicia quando a amostra se encontra a -100°C e se aquece até 200°C. Nela, pode-se observar que existe um pico endotérmico à 117,33°C. A segunda curva (2) é de resfriamento do alimento de 200°C a -100°C, na qual o fluxo de calor aumenta levemente. Por último, a terceira curva (3) corresponde a um novo aquecimento, que inicia a -100°C e praticamente não sofre variação até 200°C.

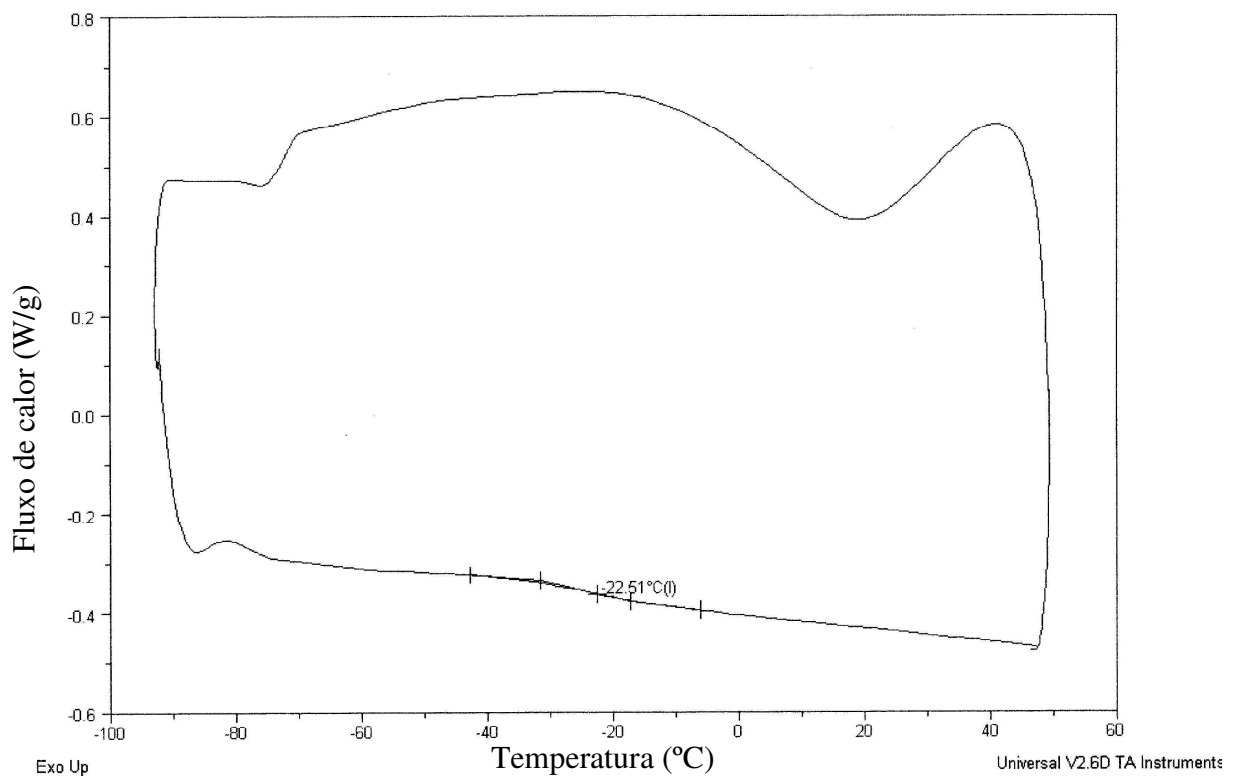
A existência de reações físicas reversíveis, nas quais não há destruição da amostra tais como fusão e vaporização, é verificado quando as duas curvas de aquecimento coincidem. Caso contrário, a existência de um pico é característico de que o produto sofreu uma reação irreversível.



Neste termograma, não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea para PTS I, pois não foi visualizada variação na capacidade calorífica do produto através da mudança de inclinação da curva. Nas condições iniciais de análise, a PTS I é crocante e quebradiça, característica de produto vítreo e, provavelmente, a  $T_g$  é superior à temperatura ambiente. Como a partir de  $0^\circ\text{C}$  teve início uma reação irreversível, se a  $T_g$  do produto for elevada (acima de  $50^\circ\text{C}$ ), é provável que o produto se degrade antes de sofrer a transição vítrea.

Khalloufi et al. (2000) e Moraga et al. (2004) indicam que quanto maior a atividade de água do produto, menor a temperatura de transição vítrea. Assim, um segundo ensaio foi realizado, desta vez umidificando previamente a amostra, a qual foi exposta à um ambiente com 100% de umidade relativa e  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas, atingindo o material uma atividade de água de 0,9. Dessa forma, a PTS I, cujo estado inicial é vítreo, passou para o estado borrachoso, fato que foi comprovado pela estrutura mole que apresentou o produto após umidificação.

A Figura 5.22 apresenta o termograma resultante da análise de DSC de PTS I com atividade de água 0,900 ( $25^\circ\text{C}$ ). Dessa vez, restringiu-se a faixa de temperatura estudada, para evitar a ocorrência de reação irreversível que prejudicassem a análise. A seqüência realizada foi resfriamento a  $-90^\circ\text{C}$  e posterior aquecimento até  $50^\circ\text{C}$  com rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Na fase de aquecimento, pode-se observar uma leve variação de capacidade calorífica do produto na temperatura de  $-22,51^\circ\text{C}$ , a qual poderia ser atribuída à transição vítrea. Porém, estudos complementares devem ser realizados para confirmar tal hipótese.



**Figura 5.22:** Termograma DSC de PTS I ( $a_w$  0,900 à  $25^\circ\text{C}$ ) – rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Delgado e Sun (2002) determinaram a temperatura de transição vítrea de  $-16,83^{\circ}\text{C}$  para carne de frango, cujo teor de proteína é cerca de 90% (b.s.). Moraga et al. (2004-a), por sua vez, ao estudarem morangos, obtiveram Tg entre 25 e  $-70^{\circ}\text{C}$  para valores de atividade de água entre 0,11 e 0,75.

A proteína texturizada de soja é um produto especial do ponto de vista tecnológico, apresentando peculiaridades com relação à grande maioria dos demais alimentos, tais como sofrer processo de extrusão e ser submetida à etapa de secagem com temperatura superior a  $100^{\circ}\text{C}$ . As altas taxas de remoção de água empregadas na secagem fazem com que o produto final seja amorfo e se encontre no estado vítreo (Roos, 1997), que se caracteriza por ser quebradiço à temperatura ambiente.

Segundo Netto (1997), hidrolisados protéicos têm mostrado valores de Tg menores do que os observados para proteínas. Hidrolisados protéicos de peixe com massa molar média de 10 kDa, foi observado que a Tg variou de  $-72$  a  $43^{\circ}\text{C}$  quando a umidade variou entre 23 e 0% (b.s.). Hidrolisados de caseína apresentaram valores de Tg entre  $-35$  e  $93^{\circ}\text{C}$  para umidades entre 23,6 e 1,3% (b.s.) para hidrolisados de soro de leite a Tg variou entre  $-21$  e  $82^{\circ}\text{C}$  para umidades que variaram entre 23 e 0,8% (b.s.).

A complexidade desse produto faz com que se encontrassem dificuldades nas análises de DSC, sendo que o objetivo de determinar a temperatura de transição vítrea em função da umidade do produto não conseguiu ser atingido.

## Capítulo 6

### Conclusões

Neste trabalho foram realizados experimentos de determinação de isoterma de sorção (estática e dinâmica), cálculo de propriedades termodinâmicas, curva de secagem e temperatura de transição vítrea para dois tipos de proteínas texturizadas de soja (PTS I e PTS II), objetivando colaborar no estudo das características tecnológicas importantes para o armazenamento e processamento desses produtos. As conclusões sobre cada tema investigado serão apresentadas separadamente.

Os produtos investigados possuíam mesma composição centesimal, conforme análise estatística das médias dos resultados obtidos nas análises de composição físico-química, de forma que os produtos diferiam entre si apenas com relação ao tamanho e à forma. Os dois produtos têm teor protéico superior a 50% (b.s.), mas a PTS I tem forma de *flake* e a PTS II é apresentada em *chunk*.

#### 6.1 Isotermas de sorção

Foram determinadas as isotermas de sorção estáticas nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C para PTS I e PTS II. Quatorze modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais e o cálculo das propriedades termodinâmicas foi realizado a partir do modelo que melhor se ajustou aos resultados experimentais.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio nos experimentos de isotermas de sorção foi de trinta dias. Observou-se que, para uma dada atividade de água constante, a umidade de equilíbrio aumentava com o decréscimo da temperatura do ar em equilíbrio para os dois tipos de produtos. A influência da temperatura, porém, foi mais perceptível para valores de atividade de água superiores a 0,7. A comparação das curvas para os dois tipos de PTS mostra que ambas apresentam o mesmo comportamento e que os valores de umidade de equilíbrio

dos dois produtos pouco variam para a mesma condição de atividade de água e temperatura, logo o tamanho da PTS não influencia a sorção de água de PTS.

Os valores experimentais das isotermas de sorção foram preditos adequadamente pelos modelos de GAB e Peleg para PTS I e PTS II, respectivamente, pois foram os modelos que apresentaram os menores valores de erro médio relativo, coeficientes de correlação próximos da unidade e distribuição dos resíduos aleatória.

A umidade de monocamada dos produtos foi calculada pelo modelo de BET e GAB. Nos dois casos, o teor de umidade aumentou com o decréscimo da temperatura. Os valores de umidade de monocamada de PTS I são ligeiramente superiores aos calculados para PTS II. Na comparação entre os resultados obtidos entre os dois modelos de sorção, percebe-se que GAB superestima os valores de umidade de monocamada com relação ao modelo de BET.

Ainda com relação ao estudo de sorção, foram determinadas isotermas de sorção dinâmicas de PTS I e PTS II em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar através do monitoramento da umidade do produto ao longo de aproximadamente trinta dias. Observou-se que a adsorção de umidade por parte dos produtos é expressivamente maior nos primeiros dez dias, tendo comportamento assintótico para a umidade de equilíbrio. A adsorção de água por parte do produto é tão maior quanto maior a temperatura do ar ao seu redor e maior a umidade relativa do ar. Não foi observada diferença considerável nas curvas de cinética de adsorção de PTS I e PTS II.

## 6.2 Propriedades termodinâmicas

Foram calculadas algumas propriedades termodinâmicas para PTS I e PTS II a partir das equações de isoterma de sorção estática de GAB e Peleg, respectivamente.

A entalpia diferencial, também denominada calor de sorção, aumentou exponencialmente com o decréscimo da umidade para ambos produtos. A energia associada às primeiras moléculas de água adsorvidas na superfície do alimento é elevada, indicando a maior afinidade entre a água e a superfície do produto nas condições de baixa umidade de PTS. Não foi observada variação entre o comportamento de PTS I e PTS II, nem mesmo com relação aos valores de entalpia, indicando que, no caso de PTS, o calor de sorção foi influenciado apenas pela umidade dos produtos e não pela forma ou tamanho dos mesmos.

A entropia diferencial também se mostrou dependente da umidade do produto, apresentando aumento exponencial com o decréscimo da umidade de PTS I e PTS II. Uma vez que a entropia é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis, na medida em que o alimento adsorve água, restam menos sítios livres, diminuindo, portanto, a entropia associada ao produto. Não foi verificada diferença entre os resultados dos dois produtos com relação ao comportamento e valores de entropia.

A teoria compensatória entalpia-entropia foi satisfeita para PTS I e PTS II, comprovando a existência de proporcionalidade entre essas duas propriedades para os

produtos investigados. Para tanto, as temperaturas iso-cinéticas calculadas para PTS I e PTS II ficaram compreendidas no intervalo de confiança estabelecido para este parâmetro.

Por fim, a energia livre de Gibbs foi calculada para os dois produtos e os resultados indicam que a sorção é um processo favorável para PTS I, enquanto para PTS II não ocorre espontaneamente.

### 6.3 Secagem

Nos experimentos de secagem, foi avaliada a influência da variação dos parâmetros de processo altura de produto, temperatura e velocidade do ar de secagem sobre o tempo total de secagem de PTS I e PTS II. Três modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais.

As curvas de secagem obtidas foram diferentes para os dois produtos analisados, em virtude, principalmente, da forma e do tamanho dos mesmos. Em todas as combinações realizadas variando os três parâmetros operacionais, o tempo de secagem de PTS I foi inferior que o tempo necessário para secar PTS II. Isso ocorre porque a PTS I tem maior área superficial exposta ao ar de secagem, o que facilita a retirada das moléculas de água da superfície do sólido para o ar. Além disso, a PTS II, é mais porosa, o que dificulta a migração da água contida no interior do sólido pelo ar de secagem.

A influência observada com relação à temperatura do ar sobre o tempo de secagem é que, conforme esta aumenta, menor é o tempo total do processo para secagem de ambos produtos. No caso da PTS I, porém, a essa influência somente foi observada para os maiores valores de temperatura.

Com relação à influência da velocidade do ar de secagem, foi observado para PTS I que o tempo de secagem diminuiu com o aumento da velocidade do ar. Para PTS II, por sua vez, não foi verificada influência desse parâmetro na resposta de secagem. Isso porque o fator limitante na secagem da PTS II é a difusão da água no interior do sólido, e não a convecção que ocorre com o ar externo na superfície do produto.

A altura de camada de produto teve influência no tempo de secagem dos dois produtos. Na medida em que a torta de produto era mais alta, mais difícil era a secagem através da mesma. A compactação do produto dificulta a remoção da água, uma vez que restringe os canais porosos através dos quais o ar escoar.

A umidade de equilíbrio foi determinada separadamente para os dois produtos nas temperaturas de 90, 98, 110, 122 e 130°C. O resultado apontou que a umidade de equilíbrio é inversamente proporcional ao aumento da temperatura de secagem, atingido valores próximos de zero nas duas maiores temperaturas estudadas. Para PTS I, o resultado de umidade é superior ao de PTS II, sugerindo que embora seja mais fácil retirar água da PTS I, uma vez que a secagem se dá mais rapidamente, a PTS II tem menor teor de água residual no seu interior.

O modelo de Page ajustado para os valores de umidade adimensional a partir de 1% (b.s.) foi o que melhor ajustou os dados experimentais de secagem dos dois produtos. O critério utilizado na escolha foi o erro médio relativo e o gráfico dos valores preditos em função dos valores experimentais. O modelo empírico ajustado a partir do modelo de Page foi constante para PTS I. Para PTS II, os três parâmetros investigados foram significativos.

## 6.4 Transição vítrea

A análise de transição vítrea através do método DSC foi feita apenas para PTS I. Os experimentos realizados foram considerados como ensaios preliminares, uma vez que não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea em função da umidade do alimento conforme se pretendia inicialmente.

Nas condições de umidade comercial do produto, foi observado que o mesmo já se encontra no estado amorfo vítreo. O estado borrachoso, por sua vez, somente é atingido em elevados valores de atividade de água do produto. É necessário desenvolver uma metodologia de análise específica para a PTS, levando em consideração as características peculiares do produto.

Portanto, embora não tenha sido determinada a temperatura de transição vítrea para diferentes condições de umidade, os resultados obtidos servem de base para um próximo estudo de transição vítrea de PTS.

## 6.5 Sugestões de trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos ao longo deste estudo e nas possíveis melhorias que possam ser realizadas, propõem-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- a) determinar isotermas de sorção estáticas em temperaturas elevadas para colaborar nos estudos sobre secagem;
- b) determinar isotermas de sorção dinâmicas em diversas condições de umidade relativa e realizar o experimento em um menor intervalo de tempo, por exemplo, avaliando a cinética de adsorção ao longo de horas;
- c) desenvolver uma metodologia própria para análise de transição vítrea de PTS por DSC;
  - analisar pré-tratamento da amostra, intervalo de temperatura varrido e condições de aquecimento e resfriamento durante a análise;
- d) determinar a difusividade mássica de diferentes formatos de PTS;
- e) realizar um estudo de otimização do tempo total de secagem, considerando a influência dos parâmetros avaliados neste trabalho (temperatura e velocidade do ar de secagem e altura de produto).

## Referências bibliográficas

- Aguilera, J.M. Microstructural principles of food processing and engineering. Maryland: Aspen, 1999.
- Ahamed, J.; Khan, A.R.; Hanan, A.S. Moisture adsorption of an Arabian sweet (basbusa) at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, n.64, p.187-192, 2004.
- Ajibola, O.O.; Aviara, N.A.; Ajetumobi, O.E. Sorption equilibrium and thermodynamic properties of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*, n.58, p.317-324, 2003.
- Akanbi, C.T.; Adeyemi, R.S.; Ojo, A. Drying characteristics and sorption isotherm of tomato slices. *Journal of Food Engineering*, v.73, n.2, p.157-163, 2006.
- Al-Muhtaseb, A.H.; McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, v.62, p.135-142, 2004.
- Anderson, R.B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *Journal of the American Chemical Society*, v.68, p.686-691, 1946.
- Arslan, N.; Togrul, H. Moisture sorption isotherms for crushed chillies. *Biosystems Engineering*, n.90, v.1, p.47-61, 2005.
- Atkins, P. W. *Físico-química*. Rio de Janeiro: Ltc, 1999. 6.ed., v1.
- Aviara, N.A.; Ajibola, O.O.; Dairo, U.O. Thermodynamics of Moisture Sorption in Sesame Seed. *Biosystems Engineering*, v.83, n.4, p.423-431, 2002.
- Aviara, N.A.; Ajibola, O.O.; Oni, S.A. Sorption Equilibrium and Thermodynamic Characteristics of Soya Bean. *Biosystems Engineering*, v.87, n.2, p.179-190, 2004.
- Ayranci, E.; Duman, O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. *Journal of Food Engineering*, 70, p.83–91, 2005.
- Brady, J.E.; Humiston, G.E. *Química Geral*. Rio de Janeiro: Ltc, 1996. 2.ed., v1.
- Brady, J.E.; Humiston, G.E. *Química Geral*. Rio de Janeiro: Ltc, 1998. 2.ed., v2.
- Brasil, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 268/2005. *Regulamento Técnico para Produtos Protéicos de Origem Vegetal*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 setembro, 2005.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, p.309-319, 1938.
- Cassini, A.S. *Análise das Características de Secagem da Proteína Texturizada de Soja*. 2004. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Cassini, A.S.; Marczak, L.D.F.; Noreña, P.C.Z. Drying characteristics of textured soy protein. *International Journal of Food Science and Technology*, v.41, p.1047-1053, 2006a.

Cassini, A.S.; Marczak, L.D.F.; Noreña, C.P.Z. Water adsorptions isotherms of texturized soy protein. *Journal of Food Engineering*, v.77, n.1, p.194-199, 2006b.

Caurie, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *Journal of Food Technology*, v.5, p. 301-307, 1970.

Cecchi, H.M. *Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos*. Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

Chauca, M.C.; Ramos, A.M.; Stringheta, P.C.; Marques, J.A.; Silva, P.I. Curvas de secagem e avaliação da atividade de água de banana passa. *Boletim CEPPA*, v.22, n.1, p.121-132, 2004.

Cheftel, J.C.; Cheftel, H.; Besançon, P. *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos*. v.2. Zaragoza: Acribia, 1989.

Chung, D.S.; Pfof, H. Adsorption and desorption of water vapour by cereal grains and their products. *Transactions of the ASAE*, v.10, p.549-554, 1967.

CONAB, Safra de soja – Séries históricas. Disponível em <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 11 de julho de 2006.

Corzo, O.; Fuentes, A. Moisture sorption isotherms and modeling for pre-cooked flours of pigeon pea (*Cajanus cajan* L millsp) and lima bean (*Canavalia ensiformis*). *Journal of Food Engineering*, v.65, p.443-448, 2004.

Debnath, S.; Hemavathy, J.; Bhat, K.K. Moisture sorption studies on onion powder. *Food Chemistry*, v.78, p.479-482, 2002.

Delgado, A.E.; Sun D.W. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Engineering*, v.55, p.1-8, 2002.

Ertekin, F.K.; Gedik, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, v.37, p.429-438, 2004.

Ertekin, F.K.; Sultanoglu, M. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. *Journal of Food Engineering*, 47, p.225–231, 2001.

Fellows, P. *Food processing technology: principles and practice*. 2ed. England: Woodhead Pub., 2000. 1 CD-ROM.

Fennema, O.R. *Química de los alimentos*. 2ed. Zaragoza: Acribia, 2000. 1258p.

Ferro Fontán, C.; Chirife, J.; Sancho, E.; Iglesias, H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, v.47, p.1590-1594, 1982.

Foust, A.S.; Wenzel, L.A.; Clump, C.W.; Maus, L.; Anderson, L.B. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: LTC, 1980. 2ª ed.

Franco, B.D.G.M.; Landgraf, M. *Microbiologia dos Alimentos*. São Paulo: Atheneu, 1996.



Gal, S. Recent Advances in Techniques for the Determination of Sorption Isotherms. In: Duckworth, R.B. (Editor). *Water Relations of Foods*. Nova Iorque: Academic Press, 1975. p.139-154.

Geankoplis, C.J. *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. México: Compañía Editorial Continental, 1986. 2ª ed. 756p.

Gomes, P. *A soja*. 5.ed. 2.reimpressão. São Paulo: Nobel, 1988.152p.

Greenspan, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.81A, n.1, 1977.

Halsey, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v.16, n.10, p.931-937, 1948.

Hartel, R.W. *Crystallization in foods*. Gaithersburg, Md: Aspen Publishers, 2001.

Henderson, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, v.33, n.1, p.29-32, 1952.

Hoogenkamp, H.W. *Soy protein & meat formulations: Lifestyle marketing dynamics coupled with modern processing techniques and old time favorites*. St. Louis: Protein Technologies International, 2001. 569p.

Iglesias, H.A.; Chirife, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. *Journal of Food Technology*, v.11, p.910-917, 1976.

Iglesias, H.A.; Chirife, J. An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, 14, p.105-109, 1981.

Incropera, F.P.; Dewitt, D. *Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa*. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

Kaleemullah, S.; Kailappan, R. Moisture Sorption Isotherms of Red Chillies. *Biosystems Engineering*, v.88, n.1, p.95-104, 2004.

Kaya, S.; Kahyaoglu, T. Thermodynamic properties and sorption equilibrium of pestil (grape leather). *Journal of Food Engineering*, v.71, n.2, p.200-207, 2005.

Khalloufi, S.; El-Maslouhi, Y.; Ratti, C. Mathematical Model for Prediction of Glass Transition Temperature of Fruit Powders. *Journal of Food Science*, v.65, n.5, p.842-848, 2000.

Kouassi, K.; Roos, Y.H. Glass transition and water effects on sucrose inversion in noncrystalline carbohydrate food systems. *Food Research International*, v.34, p.895-901, 2001.

Kouasse, K.; Roos, Y.H. Glass transition, water, and glycerol effects on sucrose inversion in pullulan-sucrose systems. *Journal of Food Science*, v.67, n.9, p.3402-3407, 2002.

Kuhn, I. Generalized potential theory of adsorption. *Journal of Colloid Interface Science*, v.23, p.563, 1967.

Kumar, A.J.; Singh, R.R.B.; Patil, G.R.; Patel, A.A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. *Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie*, v.38, p.303-310, 2005.

Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Greiger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, v.80, p.2335-2341, 1976a.

Krug, R.R.; Hunter, W.G.; Greiger, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, v.80, p.2341-2352, 1976b.

Lopes Filho, J.F.; Romanelli, P.F.; Barboza, S.H.R.; Gabas, A.L.; Romero, J.T. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*). *Journal of Food Engineering*, v.52, p.201-206, 2002.

Maskan, K./ Gogus, F. Sorption isotherms and drying characteristics of mulberry (*Morus alba*). *Journal of Food Engineering*, v.37, p.437-449, 1998.

McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. EUA: McGraw-Hill, 1993. 5<sup>th</sup> ed.

McMinn, W.A.M; Magee, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, v.60, p. 157-165, 2003.

McMinn, W.A.M.; Al-Muhtaseb, A.H.; Magee, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, n.38, p.505-510, 2005.

Medeiros, M.L.; Ayrosa, A.M.I.B.; Pitombo, R.N.M.; Lannes, S.C.S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *Journal of Food Engineering*, v.73, n.4, p.402-406, 2006.

Menkov, N.D. Moisture isotherms of chickpea seeds at several temperatures. *Journal of Food Engineering*, 45, p.189-194, 2000.

Mohamed et al. Equilibrium moisture content and heat of sorption of *Gelidium sesquipedale*. *Journal of Stored Products Research*, v.41, p.199-209, 2005.

Moraga, G.; Navarrete, N.M.; Chiralt, A. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, v.62, p.315-321, 2004.

Moreira, R.; Chenlo, F.; Vázquez, M.J.; Cameán, P. Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328 K. *Journal of Food Engineering*, v.71, n.2, p.193-199, 2005.

Netto, F.M. Proteínas e hidrolisados protéicos: transição vítrea e sua importância na formulação e armazenamento. *Anais do II Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos*, p.186-190, 1997.

Oswin, C.R. The kinetics of package life III - The isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65, p.419-421, 1946.

Pagano, A.M.; Mascheroni, R.H. Sorption isotherm for amaranth grains. *Journal of Food Engineering*, v.67, p.441-450, 2005.

- Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, v.16, p.21-37, 1993.
- Pezzutti, A.; Crapiste, G.H. Sorptional equilibrium and drying characteristics of garlic. *Journal of Food Engineering*, v.31, p. 113-123, 1997.
- Rahman M.S.; Sablani, S.S.; Al-Habsi, N.; Al-Maskri,A.; Al-Belushi, R. State Diagram of Freeze-dried Garlic Powder by Differential Scanning Calorimetry and Cooling Curve Methods. *Journal of Food Science*, v.70, n.2, p.135-141, 2005.
- Roos, Y.H. Glass Transition-Related Physicochemical Changes in Foods. *Food Technology*, p.97-102, 1997.
- Sablani S.S. et al. Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Research International*, v.37, p.915-924, 2004.
- Smith, O.B. Extrusion Cooking. In: Altschul, A.M. (Editor). *New Protein Foods*. New York: Academic Press, 1974.
- Smith, P.G. *Introduction to Food Process Engineering*. Nova Iorque: Kluwer Academic, 2003.
- Smith, S.E. Sorption of water vapor by proteins and high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, p. 646-651, 1947.
- Sogi, D.S.; Shivhare, U.S.; Garg, S.K.; Bawa, A.S. Water sorption isotherm and drying characteristics of tomato seeds. *Biosystems Engineering*, v.84, n.3, p.297-301, 2003.
- Stumbo, C.R. *Thermobacteriology in Food Processing*. San Diego: Academic Press, 1973.
- Thomson, T.L.; Peart, R.M.; Foster, G.H. Mathematical simulation of corn drying – a new model. *Transaction of the ASAE*, v.24, n.3, p.582-586, 1968.
- Timmermann, E.O.; Chirife, J.; Iglesias, H.A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, v.48, p.19-31, 2001.
- Tortora, G.J.; Funke, B.R.; Case, C.L. *Microbiologia*. Artmed Editora: Porto Alegre, 2000. 827p.
- Wolf, W.; Spiess, W.E.L.; Jung, G. The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering*, v.3, 51-73, 1984.
- Yanniotis, S.; Zarmboutis, I. Water sorption isotherms of pistachio nuts. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v. 29, 372-375, 1996.

## Apêndice A

### Comparação de médias

O teste estatístico de comparação de médias foi realizado de acordo com Barros Neto et al. (2003), para dois produtos (tratamentos) A e B, com variância amostral ( $s_i$ ), número de repetições ( $N_i$ ) e média amostral ( $\bar{X}_i$ ) conhecidos para cada conjunto de dados.

A relação descrita pela Equação A.1 calcula a estimativa conjunta do desvio padrão de uma observação ( $S$ ), através das médias das variâncias das duas amostras, ponderadas pelos respectivos graus de liberdade.

$$S = \sqrt{\frac{(N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2}{(N_A - 1) + (N_B - 1)}} \quad (\text{A.1})$$

O intervalo de confiança para a diferença entre as duas médias populacionais ( $\mu$ ) está apresentado na Equação A.2, sendo os graus de liberdade do teste  $t$  ( $v$ ) correspondentes à Equação A.3.

$$(\mu_A - \mu_B) = (\bar{X}_A - \bar{X}_B) \pm t_v \cdot S \cdot \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}} \quad (\text{A.2})$$

$$v = N_A + N_B - 2 \quad (\text{A.3})$$

Para um dado nível de confiança  $\alpha$ , também necessário para o teste  $t$ , tem-se que quando o desvio padrão da observação ( $s$ ) estiver compreendido no intervalo de confiança calculado (Equação A.2), não há diferença significativa entre as médias. Caso contrário, ou seja, se  $s$  for maior ou menor que os limites máximos e mínimos, respectivamente, conclui-se que existe diferença significativa entre as médias analisadas.

**Tabela A.1:** Análise estatística da composição centesimal de PTS I e PTS II.

	Proteína		Umidade		Lipídio		Cinzas		Açúcares redutores	
	PTS I	PTS II	PTS I	PTS II	PTS I	PTS II	PTS I	PTS II	PTS I	PTS II
$\bar{X}$ (g/100g m.s.)	57,92	55,26	6,85	7,48	0,15	0,30	5,55	5,07	10,29	10,17
s (g/100g m.s.)	0,521	0,760	0,139	0,100	0,001	0,066	0,498	0,896		
N	3	0	5	9	9	7	7	8	0	0
S (g/100g m.s.)	2	2	3	3	2	2	2	2	2	2
v	0,6517		0,1217		0,0471		0,7256		0	
$t_v$	2		4		2		2		2	
$\bar{X}_{PTS I} - \bar{X}_{PTS II}$	4,3027		2,7764		4,3027		4,3027		4,3027	
Intervalo de confiança para $(\bar{X}_{PTS I} - \bar{X}_{PTS II})$	2,66		-0,62		-0,15		0,47		0,12	
	[-0,14 ; 5,47]		[-0,90 ; -0,35]		[-0,35 ; 0,05]		[-2,65 ; 3,59]		[0,12; 0,12]	

## Apêndice B

### Resultados de Isotermas de Sorção

Os resultados relacionados às isotermas de sorção dinâmica e estática que foram apresentados ao longo do trabalho estão detalhados neste Apêndice.

Na Tabela B.1, tem-se a média da umidade de equilíbrio e o respectivo desvio padrão para PTS I e PTS II nos experimentos de isoterma de sorção estática, em cada valor de atividade de água nas diferentes temperaturas estudadas.

No ajuste dos modelos de isoterma de sorção, no qual foi utilizada a função *lsqnonlin* do *software* MatLab 5.3, foi necessário definir alguns parâmetros para a otimização. Na Tabela B.2, estão listadas as opções que foram alteradas na resolução do problema de otimização, enquanto os valores *default* podem ser acessados ao digitar o comando 'OPTIONS = OPTIMSET('lsqnonlin')' na própria janela do aplicativo.

Nas Tabelas B.3 e B.4 estão os resultados relativos às isotermas de sorção dinâmica para PTS I e PTS II, sendo estes a umidade média e o desvio padrão para cada ponto experimental.

**Tabela B.1:** Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção estática

T (°C)	PTS I		PTS II	
	aw	$\overline{X}_{eq}$	aw	$\overline{X}_{eq}$
10	0,1023	3,83 ± 0,22	0,1123	5,46 ± 0,28
	0,1235	5,14 ± 0,09	0,2461	6,61 ± 0,13
	0,2461	5,73 ± 0,48	0,3348	8,94 ± 0,35
	0,4315	7,66 ± 0,17	0,4315	7,91 ± 0,16
	0,6210	14,10 ± 0,16	0,6210	13,01 ± 0,29
	0,7212	18,07 ± 0,34	0,7212	17,87 ± 0,53
	0,7568	21,07 ± 0,29	0,8055	24,25 ± 1,03
	0,8055	26,80 ± 1,05	0,9055	36,70 ± 0,54
20	0,1098	4,35 ± 0,15	0,1098	4,93 ± 0,33
	0,2802	5,70 ± 0,18	0,2802	5,86 ± 0,17
	0,5872	11,88 ± 0,12	0,5872	11,05 ± 0,17
	0,6990	16,37 ± 0,25	0,6990	15,51 ± 0,10
	0,7548	19,72 ± 0,34	0,7548	19,92 ± 0,10
	0,8511	31,04 ± 0,69	0,8511	30,15 ± 0,04
30	0,1079	4,52 ± 0,08	0,1079	4,52 ± 0,15
	0,3245	6,68 ± 0,11	0,3245	6,36 ± 0,04
	0,4318	7,47 ± 0,03	0,4318	7,68 ± 0,38
	0,5460	10,85 ± 0,47	0,5460	9,64 ± 0,18
	0,7509	18,76 ± 0,26	0,7509	16,58 ± 0,09
	0,7963	22,24 ± 0,25	0,7963	19,83 ± 0,10
	0,8363	25,24 ± 0,55	0,8363	24,06 ± 0,48
40	0,0627	3,72 ± 0,18	0,0627	3,91 ± 0,17
	0,1056	3,75 ± 0,31	0,1056	3,20 ± 0,08
	0,3161	5,09 ± 0,48	0,3161	4,54 ± 0,10
	0,3850	5,12 ± 0,17	0,4319	6,39 ± 0,10
	0,4319	7,04 ± 0,05	0,4978	8,67 ± 0,13
	0,4978	8,88 ± 0,11	0,6609	11,94 ± 0,51
	0,6609	12,50 ± 0,40	0,7469	15,56 ± 0,67
	0,7892	15,91 ± 0,01	0,7892	15,81 ± 0,74
	0,8232	22,90 ± 0,71	0,8232	20,92 ± 1,26

**Tabela B.2:** Opções de otimização da função *lsqnonlin* na estimação de parâmetros dos modelos de isoterma de sorção

Modelo	Parâmetros	Valor inicial	Limite inferior	Limite superior	Número máximo de avaliações	Número máximo de iterações
BET	X <sub>0</sub>	10	-inf	inf	200	400
	C	10	-inf	inf	(default)	(default)
Caurie	A	1	-inf	inf	200	400
	B	3	-inf	inf	(default)	(default)
Chung-Pfost	A	10	-inf	inf	200	400
	B	-10	-inf	inf	(default)	(default)
Halsey	A	10	-inf	inf	200	400
	B	1	-inf	inf	(default)	(default)
Henderson	A	1	0	inf	200	400
	B	1	-inf	inf	(default)	(default)
Iglesias e Chirife	A	5	-inf	inf	200	400
	B	5	-inf	inf	(default)	(default)
Kuhn	A	-5	-inf	inf	200	400
	B	5	-inf	inf	(default)	(default)
Oswin	A	10	-inf	inf	200	400
	B	1	-inf	inf	(default)	(default)
Smith	A	2	-inf	inf	200	400
	B	10	-inf	inf	(default)	(default)
Ferro Fontán	A	1	-inf	inf	4000	1000
	B	1	-inf	inf		
	C	20	-inf	inf		
GAB	X <sub>0</sub>	5	0	inf	2000	400 (default)
	C	0,5	-inf	inf		
	K	20	-inf	1		
Peleg	A	50	-inf	inf	2000	400 (default)
	B	10	-inf	inf		
	C	10	-inf	inf		
	D	1	-inf	inf		
Halsey Modificado	A	50	-inf	inf	2000	400 (default)
	B	10	-inf	inf		
	C	10	-inf	inf		
Henderson Modificado	A	0,0005	0	inf	2000	400 (default)
	B	165	0	inf		
	C	1,4	0	inf		



**Tabela B.3:** Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção dinâmica a 20°C

aw	PTS I		PTS II	
	t (dias)	$\bar{X}$	t (dias)	$\bar{X}$
0,4316	0	5,52 ± 0,10	0	7,71 ± 0,23
	3	6,68 ± 0,07	3	7,21 ± 0,24
	5	7,20 ± 0,13	5	7,60 ± 0,18
	8	7,93 ± 0,04	8	7,45 ± 0,10
	17	8,04 ± 0,06	10	7,84 ± 0,08
	24	8,42 ± 0,13	18	7,93 ± 0,17
	28	7,70 ± 0,06	24	7,72 ± 0,19
	32	8,12 ± 0,08	29	7,76 ± 0,06
	0,6990	0	7,53 ± 0,13	0
3		16,65 ± 0,33	3	15,97 ± 0,16
5		15,61 ± 0,18	5	15,31 ± 0,05
9		17,01 ± 0,41	9	16,45 ± 0,19
15		16,53 ± 0,18	15	16,10 ± 0,16
19		16,40 ± 0,40	19	16,09 ± 0,52
26		16,38 ± 0,35	26	16,49 ± 0,24
0,9760	0	6,87 ± 0,08	0	7,85 ± 0,13
	3	29,65 ± 0,48	3	28,10 ± 1,84
	5	35,48 ± 1,54	5	37,75 ± 1,34
	7	43,22 ± 1,62	7	41,73 ± 0,94
	9	49,16 ± 1,16	9	47,14 ± 1,87
	11	55,06 ± 5,19	11	50,50 ± 3,54
	15*	61,34 ± 2,84	15*	59,25 ± 4,08
	18*	74,73	18*	62,66
	21*	63,30	21*	63,75
25*	64,02	25*	-	

\* Houve crescimento fúngico nas amostras de PTS correspondente a este dia de análise.

**Tabela B.4:** Umidade de equilíbrio média e desvio padrão (g/100g matéria seca) de PTS I e PTS II para os experimentos de isotermas de sorção dinâmica a 30°C

aw	PTS I		PTS II	
	t (dias)	$\bar{X}$	t (dias)	$\bar{X}$
0,4318	0	6,53 ± 0,03	0	7,28 ± 0,04
	3	7,30 ± 0,07	3	7,22 ± 0,12
	5	7,06 ± 0,20	5	7,19 ± 0,17
	7	7,44 ± 0,26	7	6,76 ± 0,08
	10	7,35 ± 0,06	10	7,75 ± 0,85
	16	8,78 ± 0,43	16	7,96 ± 0,49
	23	7,46 ± 0,17	23	7,38 ± 0,10
	29	7,17 ± 0,17	29	7,15 ± 0,21
	0,9712	0	6,53 ± 0,03	0
1		21,48 ± 0,25	1	22,09 ± 1,63
3		34,97 ± 0,56	3	29,99 ± 0,38
5		41,50 ± 1,41	5	34,83 ± 0,33
7*		48,91 ± 0,53	7	42,00 ± 0,52
10*		53,55 ± 0,87	10*	42,76 ± 1,11
13*		53,67 ± 0,90	13*	47,48 ± 1,45
16*		59,19 ± 2,69	16*	44,50
21*		59,09 ± 4,40	21*	48,31
26*		53,30 ± 1,05	26*	52,79

\* Houve crescimento fúngico nas amostras de PTS correspondente a este dia de análise.

## Apêndice C

### Resultados de Secagem

Os resultados relacionados aos experimentos de secagem de PTS I e PTS II que foram apresentados ao longo do trabalho estão detalhados neste Apêndice.

Nas Tabelas C.1 e C.2 estão transcritos os dados experimentais coletados durante a secagem de PTS I e PTS II respectivamente. Para cada condição de altura de produto, temperatura e velocidade do ar de secagem, tem-se a massa da PTS ao longo do tempo.

Nas Tabelas C.3 e C.4 estão apresentadas, para cada experimento de PTS I e PTS II, respectivamente, as umidades de equilíbrio e inicial, bem como a umidade adimensional calculada a partir desses dados.

A determinação da significância dos fatores avaliados foi feita a partir de um planejamento experimental (Tabela 4.5), considerando como variável de resposta cada um dos coeficientes da equação 2.19 separadamente. Uma equação linear de onze parâmetros (Equação 5.1) foi ajustada aos coeficientes. As Tabelas C.5 e C.6 apresentam os parâmetros estimados e valor  $t$  e para a equação completa dos coeficientes dos modelos de secagem de PTS I e PTS II respectivamente.

**Tabela C.1:** Dados de secagem (massa vs tempo) da PTS I (continua)

<b>EXP</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<i>T</i> (°C)	98	122	98	122	98	122	98	122	90
<i>v</i> (cm/s)	86,2	86,2	133,8	133,8	86,2	86,2	133,8	133,8	110,0
<i>h</i> (cm/s)	4,8	4,8	4,8	4,8	7,2	7,2	7,2	7,2	6,0
<b>t (s)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>
0	317,5	313,9	314,5	313,3	471,9	472,6	471,9	471,8	393,6
90	292,2	287,7	290,3	286,4	447,2	445,6	444,9	441,4	369,7
180	276,2	274,3	279,1	274,1	434,3	427,7	429,9	424,8	355,8
270	267,4	267,4	272,6	268,2	424,8	416,7	419,7	415,6	346,6
360	261,8	263,7	270,0	265,5	418,7	408,9	413,4	410,3	341,4
450	258,2	262,2	268,9	265,4	413,8	405,0	410,1	407,7	338,0
540	255,2	260,8	267,2		408,7	401,4	406,0	404,7	334,2
630		259,9	265,6		404,8	398,1	402,3	401,5	331,5
720		259,9	265,0		402,5	397,0	401,1	400,6	330,2
810		259,6	265,6		401,6	397,4	400,9	401,3	329,5
900		259,5	264,3		399,5	396,5	399,6	400,6	328,2
990			263,9		397,5	394,9	397,2		
1080					396,8	394,6	397,2		
1170					396,9	395,8	397,9		
1260					396,1	395,6	397,3		
1350					394,5	394,0			
1440					394,0	393,9			
1530					394,8	395,1			
1620					394,4				

(final)

<b>EXP</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
$T$ (°C)	130	110	110	110	110	110	110	110	110
$v$ (cm/s)	110,0	70,0	150,0	110	110	110	110	110	110
$h$ (cm/s)	6,0	6,0	6,0	4	8	6	6	6	6
$t$ (s)	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>	<b>m (g)</b>
0	392,2	394,8	394,3	262,8	524,8	394,3	393,1	393,7	394,4
90	360,1	374,7	364,2	238,9	494,6	368,4	366,8	365,1	367,1
180	341,8	361,3	350,2	228,0	477,1	354,1	352,8	349,6	352,5
270	331,9	352,0	341,4	222,7	464,1	346,4	344,8	340,1	343,9
360	326,9	346,4	337,1	220,5	455,8	341,9	340,8	334,9	339,1
450	325,5	342,7	336,2	220,3	450,3	340,2	338,6	332,0	336,0
540		338,6	334,2	219,3	443,6	337,7	336,1	328,9	333,1
630		335,3	331,7	217,4	438,8	335,7	333,6	326,3	330,3
720		334,1	330,7	217,8	436,3	335,1	333,0	325,4	329,3
810		334,1	331,5	216,4	435,3	335,5	333,1	325,8	329,6
900		332,8	330,9	216,5	432,7				
990		331,2	329,3	217,1	430,3				
1080		330,9			429,3				
1170		331,4			429,8				
1260		331,2			428,5				
1350					427,4				
1440					427,1				
1530					427,8				
1620					427,1				

**Tabela C.2:** Dados de secagem (massa vs tempo) da PTS II (continua)

<b>EXP</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<i>T</i> (°C)	98	122	98	122	98	122	98	122	90
<i>v</i> (cm/s)	86,2	86,2	133,8	133,8	86,2	86,2	133,8	133,8	110,0
<i>h</i> (cm/s)	4,2	4,2	4,2	4,2	7,8	7,8	7,8	7,8	6,0
<i>t</i> (s)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)
0	482,8	481,4	484,7	484,3	895,2	896,2	898,4	897,0	695,3
90	457,3	455,4	461,0	451,6	858,4	858,7	859,9	852,8	665,7
180	441,2	435,6	445,5	431,0	837,7	832,9	837,4	823,7	648,8
270	429,6	421,0	434,0	416,8	820,8	811,4	820,2	800,6	634,9
360	421,7	411,7	425,5	408,4	808,3	794,9	807,3	784,0	623,0
450	415,0	404,7	418,6	401,9	795,4	780,8	794,9	770,0	617,0
540	408,5	399,0	412,8	396,1	783,1	766,7	782,2	756,7	606,9
630	402,4	394,4	406,8	392,1	772,3	755,3	771,3	745,8	599,4
720	399,1	392,5	403,0	390,5	764,8	747,7	764,9	738,6	594,2
810	396,8	392,0	401,0	390,0	758,2	742,4	758,2	733,6	588,8
900	394,0	390,6	398,6	388,7	750,1	736,2	751,6	728,6	584,4
990	391,2	388,9	395,1	387,0	743,8	730,7	744,5	724,1	580,5
1080	389,6	388,5	394,5	386,7	739,6	728,1	741,0	721,7	577,7
1170	389,1	389,1	394,3	387,3	736,1	726,8	738,6	720,9	575,0
1260	387,8	388,7	393,0	686,6	731,6	724,3	735,5	718,3	572,2
1350	386,7		391,4		727,5	721,4	731,8	716,3	570,4
1440	385,8		390,9		724,5	720,7	729,4	715,6	568,4
1530	386,1		390,4		723,4	720,9	729,2	716,2	567,8
1620	385,2		390,2		721,1	719,8	727,8	715,5	567,2
1710	384,3				717,7	717,8	725,6	713,6	565,4
1800	384,1				717,2	717,3	724,7	713,3	566,2
1890	384,2				716,7	718,3	724,6	713,8	563,9
1980					715,4	717,6	723,7	713,7	564,3
2070					713,6		721,5		563,9
2160					712,9		720,5		563,9
2250					712,6		721,7		563,0
2340							720,2		



**Tabela C.3:** Dados de secagem ( $W$  vs tempo) da PTS I (continua)

<b>EXP</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
$T$ (°C)	98	122	98	122	98	122	98	122	90
$v$ (cm/s)	86,2	86,2	133,8	133,8	86,2	86,2	133,8	133,8	110,0
$h$ (cm/s)	4,8	4,8	4,8	4,8	7,2	7,2	7,2	7,2	6,0
$X_{\text{inicial}}$ b.S.	26,37	21,37	20,24	18,43	20,96	20,45	20,98	19,97	21,63
$X_{\text{eq}}$ b.S.	0,77	0	0,77	0	0,77	0	0,77	0	0,94
$t$ (s)	W	W	W	W	W	W	W	W	W
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	0,6065	0,5260	0,5247	0,4482	0,6863	0,6634	0,6574	0,6129	0,6429
180	0,3577	0,2836	0,3047	0,1959	0,5224	0,4403	0,4670	0,4015	0,4352
270	0,2208	0,1516	0,1771	0,0749	0,4017	0,3032	0,3376	0,2844	0,2978
360	0,1337	0,0919	0,1260	0,0195	0,3243	0,2060	0,2576	0,2169	0,2201
450	0,0777	0,0647	0,1044	0,0174	0,2620	0,1574	0,2157	0,1838	0,1693
540	0,0311	0,0394	0,0710		0,1972	0,1125	0,1637	0,1456	0,1125
630		0,0231	0,0396		0,1477	0,0713	0,1168	0,1048	0,0722
720		0,0231	0,0278		0,1185	0,0576	0,1015	0,0934	0,0528
810		0,0177	0,0396		0,1074	0,0626	0,0990	0,1023	0,0423
900		0,0159	0,0141		0,0804	0,0514	0,0825	0,0934	0,0229
990			0,0062		0,0550	0,0315	0,0520		
1080					0,0461	0,0277	0,0520		
1170					0,0474	0,0427	0,0609		
1260					0,0372	0,0402	0,0533		
1350					0,0169	0,0202			
1440					0,0105	0,0190			
1530					0,0207	0,0340			
1620					0,0156				



(final)

<b>EXP</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
$T$ (°C)	130	110	110	110	110	110	110	110	110
$v$ (cm/s)	110,0	70,0	150,0	110	110	110	110	110	110
$h$ (cm/s)	6,0	6,0	6,0	4	8	6	6	6	6
$X_{\text{inicial}}$ b.s.	21,28	21,16	20,31	22,00	24,41	19,92	20,03	22,08	20,42
$X_{\text{eq}}$ b.s.	0	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
$t$ (s)	W	W	W	W	W	W	W	W	W
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	0,5335	0,7034	0,5396	0,4872	0,7023	0,5972	0,5916	0,5916	0,5845
180	0,2676	0,5057	0,3254	0,2533	0,5298	0,3749	0,3743	0,3703	0,3623
270	0,1237	0,3685	0,1908	0,1396	0,4016	0,2551	0,2501	0,2347	0,2314
360	0,0510	0,2859	0,1250	0,0924	0,3198	0,1851	0,1880	0,1604	0,1584
450	0,0307	0,2313	0,1113	0,0881	0,2656	0,1587	0,1538	0,1190	0,1112
540		0,1708	0,0807	0,0666	0,1995	0,1198	0,1150	0,0748	0,0671
630		0,1221	0,0424	0,0258	0,1522	0,0887	0,0762	0,0376	0,0245
720		0,1044	0,0271	0,0344	0,1276	0,0794	0,0668	0,0248	0,0092
810		0,1044	0,0394	0,0044	0,1177	0,0856	0,0684	0,0305	0,0138
900		0,0852	0,0302	0,0065	0,0921				
990		0,0616	0,0057	0,0194	0,0684				
1080		0,0572			0,0586				
1170		0,0645			0,0635				
1260		0,0616			0,0507				
1350					0,0398				
1440					0,0369				
1530					0,0438				
1620					0,0369				

**Tabela C.4:** Dados de secagem (W vs tempo) da PTS II (continua)

<b>EXP</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
$T$ (°C)	98	122	98	122	98	122	98	122	90
$v$ (cm/s)	86,2	86,2	133,8	133,8	86,2	86,2	133,8	133,8	110,0
$h$ (cm/s)	4,2	4,2	4,2	4,2	7,8	7,8	7,8	7,8	6,0
$X_{\text{inicial}}$ b.s.	28,17	27,22	30,75	27,89	30,65	25,43	27,21	27,30	27,58
$X_{\text{eq}}$ b.s.	0,47	0	0,47	0	0,47	0	0,47	0	0,91
$t$ (s)	W	W	W	W	W	W	W	W	W
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
90	0,7556	0,7476	0,7889	0,6904	0,8221	0,7936	0,7961	0,7702	0,7963
180	0,6013	0,5553	0,6508	0,4954	0,7220	0,6516	0,6770	0,6189	0,6800
270	0,4901	0,4136	0,5483	0,3610	0,6403	0,5333	0,5859	0,4989	0,5844
360	0,4144	0,3233	0,4726	0,2814	0,5798	0,4425	0,5176	0,4126	0,5025
450	0,3502	0,2553	0,4111	0,2199	0,5175	0,3649	0,4519	0,3398	0,4612
540	0,2879	0,2000	0,3595	0,1650	0,4580	0,2873	0,3846	0,2706	0,3917
630	0,2294	0,1553	0,3060	0,1271	0,4058	0,2246	0,3322	0,2140	0,3401
720	0,1978	0,1369	0,2722	0,1120	0,3695	0,1827	0,2930	0,1766	0,3043
810	0,1758	0,1320	0,2543	0,1072	0,3376	0,1536	0,2575	0,1506	0,2671
900	0,1489	0,1184	0,2330	0,0949	0,2984	0,1194	0,2226	0,1246	0,2369
990	0,1221	0,1019	0,2018	0,0788	0,2680	0,0892	0,1850	0,1012	0,2100
1080	0,1068	0,0980	0,1964	0,0760	0,2477	0,0749	0,1665	0,0887	0,1907
1170	0,1020	0,1038	0,1947	0,0817	0,2307	0,0677	0,1537	0,0845	0,1722
1260	0,0895	0,1000	0,1831	0,0750	0,2090	0,0540	0,1371	0,0710	0,1529
1350	0,0790		0,1688		0,1892	0,0380	0,1177	0,0606	0,1405
1440	0,0704		0,1644		0,1747	0,0341	0,1050	0,0570	0,1267
1530	0,0735		0,1599		0,1693	0,0352	0,1040	0,0601	0,1226
1620	0,0646		0,1581		0,1582	0,0292	0,0966	0,0565	0,1185
1710	0,0560				0,1418	0,0182	0,0849	0,0466	0,1061
1800	0,0541				0,1394	0,0154	0,0801	0,0450	0,1116
1890	0,0550				0,1369	0,0209	0,0796	0,0476	0,0958
1980					0,1307	0,0171	0,0748	0,0471	0,0985
2070					0,1220		0,0632		0,0958
2160					0,1186		0,0579		0,0958
2250					0,1171		0,0643		0,0896
2340							0,0579		



**Tabela C.5:** Estimação de parâmetros e EMR de modelos de secagem para PTS I – ajuste 1.

Exp	Fatores			Modelo exponencial			Modelo Page			Modelo logarítmico	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	EMR (%)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	EMR (%)	C <sub>1</sub>	EMR (%)
1	-1	-1	-1	1,00212	0,00567	8,31	0,00509	1,01954	7,78	0,00566	8,38
2	+1	-1	-1	0,99386	0,00685	32,66	0,01065	0,91666	21,79	0,00689	33,05
3	-1	+1	-1	0,97881	0,00618	38,14	0,01818	0,80141	14,82	0,00631	39,62
4	+1	+1	-1	1,00289	0,00916	18,95	0,00658	1,06594	15,78	0,00914	19,00
5	-1	-1	+1	0,95309	0,00301	17,27	0,00801	0,84536	14,77	0,00316	21,28
6	+1	-1	+1	0,98302	0,00421	39,36	0,00862	0,87638	27,96	0,00428	40,59
7	-1	+1	+1	0,94857	0,00346	28,27	0,01391	0,77171	10,59	0,00367	32,08
8	+1	+1	+1	0,94633	0,00403	26,75	0,02191	0,71224	8,69	0,00429	29,61
9	-1,68	0	0	0,97951	0,00427	9,45	0,00794	0,89437	6,50	0,00436	11,31
10	+1,68	0	0	1,00682	0,00743	11,11	0,00451	1,09596	5,09	0,00739	11,56
11	0	-1,68	0	0,96394	0,00325	22,96	0,00923	0,82969	11,85	0,00338	25,43
12	0	+1,68	0	0,97825	0,00588	34,48	0,01659	0,81107	22,90	0,00601	36,16
13	0	0	-1,68	0,98557	0,00721	42,67	0,02078	0,79863	36,89	0,00731	43,70
14	0	0	+1,68	0,95028	0,00290	26,56	0,00941	0,81388	10,32	0,00307	30,99
15	0	0	0	0,96151	0,00460	25,74	0,01912	0,75133	8,60	0,00480	27,88
16	0	0	0	0,96438	0,00470	24,77	0,01726	0,77272	7,67	0,00489	26,87
17	0	0	0	0,98495	0,00524	12,79	0,00939	0,89639	10,72	0,00532	14,08
18	0	0	0	0,98703	0,00540	22,53	0,00859	0,91743	32,66	0,00547	22,16

**Tabela C.6:** Estimação de parâmetros e EMR de modelos de secagem para PTS II – ajuste 1.

Exp	Fatores			Modelo exponencial			Modelo Page			Modelo logarítmico	
	T (°C)	v (cm/s)	h (cm)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	EMR (%)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	EMR (%)	C <sub>1</sub>	EMR (%)
1	-1	-1	-1	0,93545	0,00213	22,13	0,00808	0,79976	8,45	0,00229	26,97
2	+1	-1	-1	0,96069	0,00278	22,58	0,00922	0,80818	14,06	0,00291	24,07
3	-1	+1	-1	0,89583	0,00150	16,11	0,01237	0,69583	7,13	0,00171	21,25
4	+1	+1	-1	0,95304	0,00323	26,45	0,01256	0,77818	14,16	0,00341	29,41
5	-1	-1	+1	0,91378	0,00117	11,64	0,00586	0,77844	4,92	0,00130	16,69
6	+1	-1	+1	0,99382	0,00232	8,12	0,00244	0,99244	8,15	0,00233	8,20
7	-1	+1	+1	0,93330	0,00157	16,74	0,00537	0,82460	7,67	0,00169	21,44
8	+1	+1	+1	0,96307	0,00229	23,57	0,00550	0,86655	14,77	0,00239	26,30
9	-1,68	0	0	0,91139	0,00144	17,43	0,00759	0,76522	7,94	0,00160	23,14
10	+1,68	0	0	0,98002	0,00299	21,24	0,00500	0,91780	14,71	0,00305	22,60
11	0	-1,68	0	0,93673	0,00177	18,94	0,00654	0,80873	9,91	0,00190	22,48
12	0	+1,68	0	0,93516	0,00206	22,05	0,00950	0,76921	11,77	0,00223	25,49
13	0	0	-1,68	0,93686	0,00252	20,99	0,01199	0,75588	9,85	0,00271	23,58
14	0	0	+1,68	0,95876	0,00166	8,35	0,00346	0,89502	5,40	0,00174	10,95
15	0	0	0	0,95771	0,00209	17,51	0,00592	0,84248	10,64	0,00219	19,97
16	0	0	0	0,96428	0,00241	13,55	0,00508	0,88592	7,05	0,00250	16,56
17	0	0	0	0,94536	0,00190	12,93	0,00599	0,82977	6,54	0,00202	16,29

**Tabela C.7:** Parâmetros estimados e valor  $t$  e para a equação completa dos coeficientes do modelo de Page para PTS I e PTS II

Par	PTS I				PTS II			
	$k_1$	$t_{k_1}$	$k_2$	$t_{k_2}$	$k_1$	$t_{k_1}$	$k_2$	$t_{k_2}$
a(1)	0,01392	5,62	0,82691	21,94	0,00564	19,27	0,85276	50,27
a(2)	-0,00042	-0,32	0,03864	1,89	-0,00051	-0,72	0,04611	5,79
a(3)	-0,00266	-1,91	0,06051	2,85	0,00022	1,45	-0,00166	-0,19
a(4)	0,00309	2,30	-0,02867	-1,40	0,00111	8,10	-0,02075	-2,60
a(5)	-0,00043	-0,31	-0,00045	-0,02	0,00090	5,93	-0,02271	-2,59
a(6)	-0,00046	-0,34	-0,04145	-2,03	-0,00274	-19,93	0,04521	5,67
a(7)	0,00036	0,26	-0,00591	-0,28	0,00079	5,23	-0,00979	-1,11
a(8)	-0,00082	-0,47	0,02520	0,84	0,00033	1,84	-0,01264	-1,21
a(9)	0,00175	1,00	-0,02073	-0,78	-0,00059	-3,25	0,02103	2,02
a(10)	0,00119	0,67	-0,01938	-0,73	-0,00063	-3,50	0,00640	0,61
a(11)	0,00305	1,74	-0,05657	-2,12	0,00057	3,15	-0,03113	-2,99

## Apêndice D

### Resultados de Propriedades Termodinâmicas

Considerando o modelo de GAB para PTS I e de Peleg para PTS II, foram calculados os valores de atividade de água para diferentes umidades de equilíbrio a cada temperatura estudada. A partir do gráfico do logaritmo da atividade de água em função do inverso da temperatura (em Kelvin), definido pela Equação 4.5, foram calculadas a entalpia e entropia diferencial. Todos os dados resultantes desse procedimento para PTS I e PTS II estão apresentados nas Tabelas D.1 e D.2 respectivamente.

**Tabela D.1:** Dados para cálculo de propriedades termodinâmicas para PTS I.

X (g/100g m.s.)	$a_w$				Propriedades termodinâmicas	
	10°C	20°C	30°C	40°C	$q_s$ (kJ/mol)	$S_d$ (J/K.mol)
1	0,2442	0,2553	0,2464	0,3637	8,3681	17,3245
2	0,3232	0,3343	0,3284	0,4515	7,1181	15,3152
3	0,3929	0,4042	0,4017	0,5188	5,9898	13,0338
4	0,4520	0,4636	0,4643	0,5718	5,1196	11,1904
5	0,5017	0,5138	0,5172	0,6144	4,4578	9,7721
6	0,5437	0,5562	0,5620	0,6495	3,9468	8,6757
7	0,5794	0,5925	0,6003	0,6788	3,5436	7,8135
8	0,6102	0,6237	0,6331	0,7036	3,2189	7,1224
9	0,6368	0,6507	0,6617	0,7249	2,9524	6,5583
10	0,6601	0,6744	0,6866	0,7434	2,7302	6,0904
11	0,6807	0,6953	0,7086	0,7596	2,5423	5,6968
12	0,6989	0,7139	0,7282	0,7739	2,3814	5,3613
13	0,7152	0,7304	0,7456	0,7867	2,2422	5,0724
14	0,7298	0,7453	0,7613	0,7981	2,1206	4,8212
15	0,7430	0,7588	0,7755	0,8084	2,0134	4,6007
16	0,7550	0,7710	0,7883	0,8176	1,9184	4,4058
17	0,7659	0,7821	0,8001	0,8261	1,8335	4,2324
18	0,7759	0,7923	0,8108	0,8338	1,7572	4,0770
19	0,7851	0,8017	0,8206	0,8409	1,6883	3,9371
20	0,7935	0,8103	0,8297	0,8474	1,6258	3,8105
21	0,8014	0,8183	0,8381	0,8534	1,5687	3,6954
22	0,8086	0,8257	0,8459	0,8590	1,5166	3,5902
23	0,8154	0,8326	0,8531	0,8642	1,4686	3,4939
24	0,8216	0,8390	0,8599	0,8690	1,4244	3,4052
25	0,8275	0,8450	0,8662	0,8735	1,3835	3,3234
26	0,8330	0,8506	0,8721	0,8777	1,3456	3,2477
27	0,8382	0,8558	0,8776	0,8816	1,3103	3,1774
28	0,8430	0,8608	0,8828	0,8853	1,2774	3,1119
29	0,8476	0,8655	0,8877	0,8888	1,2467	3,0509
30	0,8519	0,8699	0,8924	0,8921	1,2179	2,9938
31	0,8560	0,8740	0,8967	0,8953	1,1909	2,9402
32	0,8598	0,8780	0,9009	0,8982	1,1655	2,8900
33	0,8635	0,8817	0,9048	0,9010	1,1416	2,8427
34	0,8670	0,8852	0,9085	0,9036	1,1190	2,7982
35	0,8703	0,8886	0,9121	0,9061	1,0976	2,7561

**Tabela D.2:** Dados para cálculo de propriedades termodinâmicas para PTS II.

X (g/100g m.s.)	$a_w$			Propriedades termodinâmicas	
	10°C	20°C	30°C	$q_s$ (kJ/mol)	$S_d$ (J/K.mol)
5	0,4472	0,5257	0,5315	15,4738	6,2210
6	0,5098	0,5652	0,5843	11,7679	4,8934
7	0,5563	0,5968	0,6239	9,6373	4,1010
8	0,5928	0,6235	0,6555	8,3145	3,5863
9	0,6230	0,6465	0,6816	7,3421	3,2001
10	0,6487	0,6668	0,7039	6,6117	2,9021
11	0,6711	0,6851	0,7235	6,0575	2,6679
12	0,6910	0,7017	0,7408	5,5826	2,4664
13	0,7090	0,7169	0,7565	5,1884	2,2957
14	0,7254	0,7310	0,7707	4,8338	2,1423
15	0,7404	0,7441	0,7838	4,5440	2,0127
16	0,7544	0,7564	0,7959	4,2665	1,8905
17	0,7674	0,7680	0,8072	4,0303	1,7836
18	0,7796	0,7789	0,8178	3,8164	1,6861
19	0,7911	0,7893	0,8276	3,5941	1,5887
20	0,8019	0,7991	0,8372	3,4505	1,5163
21	0,8122	0,8086	0,8461	3,2819	1,4383
22	0,8220	0,8176	0,8545	3,1161	1,3630
23	0,8314	0,8262	0,8626	2,9671	1,2940
24	0,8403	0,8345	0,8703	2,8352	1,2314
25	0,8489	0,8425	0,8771	2,6208	1,1462
26	0,8572	0,8503	0,8848	2,5770	1,1109
27	0,8651	0,8577	0,8916	2,4635	1,0570