

JULIANA SOARES ZEYMER

**EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SORÇÃO
DE ÁGUA EM GRÃOS DE ARROZ EM CASCA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

Zeymer, Juliana Soares, 1991-
Z63e Equilíbrio higroscópico e análise termodinâmica da sorção
2017 de água em grãos de arroz em casca / Juliana Soares Zeymer. –
Viçosa, MG, 2017.
x, 87f. : il. ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Paulo César Corrêa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.66-86.

1. Arroz - Fisiologia pós-colheita. 2. Dessorção.
3. Adsorção. 4. Histerese. 5. Modelagem matemática.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Agrícola. Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola.
II. Título.

CDD 22 ed. 633.18

JULIANA SOARES ZEYMER

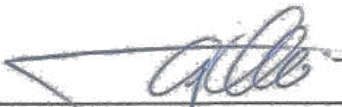
**EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SORÇÃO
DE ÁGUA EM GRÃOS DE ARROZ EM CASCA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de julho de 2017.



Moacil Alves de Souza



Gabriel Henrique Horta de Oliveira
(Coorientador)



Paulo César Corrêa
(Orientador)

Aos meus pais, Eliana e Humberto,

DEDICO

*“O vencedor não será o mais forte.
Será aquele que melhor se adaptar.”*

(Charles Darwin)

AGRADECIMENTOS

À vida, por me conceder essa sublime oportunidade de estar onde estou e de ser quem eu sou.

À minha mãe, amor infinito, estrela que me guia diariamente, obrigada por me iluminar e estar sempre ao meu lado, me amando, protegendo, encorajando, ensinando.

Ao meu pai, exemplo de trabalho, compromisso e força, obrigada por todos os conselhos e incentivos ao longo da minha vida.

Ao meu namorado, Daniel Raposo, que me acompanhou nesta caminhada, nos meus dilemas e desânimos, mas também nas conquistas, obrigada pelo companheirismo, paciência, carinho e por me fazer sentir tão amada.

Ao meu orientador, Paulo Cesar Corrêa, pela amizade sincera, por todo apoio prestado ao longo desses anos, pela confiança e oportunidades concedidas, pelas conversas e recomendações e, sobretudo, pela orientação, para que eu pudesse concluir esta importante etapa da minha formação pessoal e profissional.

Ao professor e co-orientador Gabriel Henrique Horta de Oliveira, pelos valiosos conhecimentos compartilhados, pela parceria, confiança e imenso apoio.

À professora Fernanda Machado Baptestini, pela amizade construída ao longo do caminho, além dos fundamentais ensinamentos para que eu pudesse atingir meus objetivos.

Ao professor Tetuo Hara, por todas as conversas, conselhos e incentivos no decorrer da minha formação.

Aos amigos e companheiros de laboratório Cris, Daniel, Rildo, Renata, Marcela e Pedro, pelas ajudas, dicas, conhecimentos compartilhados, além da importante amizade.

A todos os amigos que encontrei durante a vida, em especial à Fê, Mari e Livinha, que perto ou longe, estiveram sempre presentes nos momentos mais importantes.

Aos amigos do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR) pela amizade, colaboração e pelos bons momentos vividos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, em especial à professora Lêda Rita D'Antonino, pelo apoio na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos necessária ao desenvolvimento desta pesquisa.

E a todos, que de alguma forma contribuíram para que fosse possível a realização e conclusão desta importante etapa em minha vida.

BIOGRAFIA

Juliana Soares Zeymer, filha de Humberto Pimenta Soares Filho e Eliana Gomes Soares, nasceu em Patos de Minas, Minas Gerais, Brasil, em 28 de fevereiro de 1991.

Em março de 2010, iniciou o curso de Engenharia Agrônômica na Universidade Federal de Viçosa (UFV), graduando-se em julho de 2015. Em agosto de 2014, realizou graduação sanduíche, estudando em Sucre – Bolívia, onde atuou como estagiária em um projeto de extensão da FAO (Food and Agriculture Organization).

No período de março de 2012 a fevereiro de 2013, realizou estágio voluntário no Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação de Qualidade de Produtos Agrícolas (Departamento de Engenharia Agrícola – UFV/CENTREINAR); e, em seguida, no período de março de 2013 a fevereiro de 2014, foi bolsista de Iniciação Científica da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) no mesmo laboratório; ambos sob orientação do professor Paulo Cesar Corrêa, professor do departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Em agosto de 2015, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Engenharia Agrícola da UFV, na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa da dissertação, requisito indispensável para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, em julho de 2017.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Arroz.....	4
2.1.1. Histórico.....	4
2.1.2. Classificação pós-colheita.....	5
2.1.3. Produção e consumo.....	6
2.2. Água nos alimentos.....	7
2.2.1. Teor de água.....	7
2.2.2. Atividade de água.....	9
2.2.3. Teor de água de equilíbrio.....	11
2.3. Isotermas de sorção.....	11
2.3.1. Histerese.....	13
2.3.2. Tipos de isotermas de sorção.....	15
2.3.3. Métodos de determinação das isotermas de sorção.....	17
2.3.3.1. Método estático.....	17
2.3.3.1.1. Soluções salinas saturadas.....	18
2.3.3.2. Método dinâmico.....	20
2.3.4. Modelagem matemática para ajuste das isotermas de sorção.....	20
2.3.4.1. Modelo de Henderson Modificado.....	21
2.3.4.2. Modelo de Halsey Modificado.....	22
2.3.4.3. Modelo de Oswin Modificado.....	22
2.3.4.4. Modelo de Copace.....	23
2.3.4.5. Modelo de Sigma-Copace.....	23
2.3.4.6. Modelo de Chung Pfof.....	23
2.3.4.7. Modelo de Smith.....	24
2.3.4.8. Modelo de Harkins-Jura.....	24
2.4. Propriedades Termodinâmicas.....	25
2.4.1. Calor isostérico integral (Q_{st}) e calor isostérico líquido de sorção (q_{st}).....	25
2.4.2. Entropia diferencial (ΔS).....	27
2.4.3. Energia livre de Gibbs (ΔG).....	27
2.4.4. Temperatura isocinética (T_B).....	28
2.4.5. Teoria da compensação entalpia-entropia.....	29

3. MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1. Matéria-prima.....	30
3.2. Preparo das amostras	30
3.3. Preparo das soluções salinas saturadas	30
3.4. Determinação das isotermas de sorção	31
3.5. Determinação do teor de água.....	32
3.6. Modelagem matemática	32
3.7. Análise estatística	34
3.8. Análise do fenômeno de histerese	34
3.9. Propriedades termodinâmicas	35
3.9.1. Calor isostérico integral	35
3.9.2. Entropia diferencial.....	36
3.9.3. Energia livre de Gibbs	37
3.9.4. Teoria da compensação entalpia-entropia	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. Modelagem matemática da sorção de água dos grãos de arroz em casca	39
4.2. Avaliação da histerese	48
4.3. Propriedades termodinâmicas	51
4.3.1. Calor isostérico integral	53
4.3.2. Entropia diferencial.....	56
4.3.3. Energia livre de Gibbs	58
4.3.4. Teoria da compensação entalpia-entropia	61
5. CONCLUSÕES.....	64
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊNDICE	87

RESUMO

ZEYMER, Juliana Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2017. **Equilíbrio higroscópico e análise termodinâmica da sorção de água em grãos de arroz em casca.** Orientador: Paulo Cesar Corrêa. Coorientador: Gabriel Henrique Horta de Oliveira.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de determinar as isotermas de dessorção e adsorção em grãos de arroz em casca em diferentes condições de temperatura e umidade relativa, além de analisar o fenômeno de histerese e investigar o comportamento termodinâmico dos processos de sorção nos grãos de arroz em casca. Para tanto, foram utilizados grãos de arroz irrigado, variedade Urucuia, processado em casca, provenientes da Fazenda Experimental da EPAMIG, região do sul de Minas Gerais. Os grãos foram colhidos manualmente com teor de água inicial de 0,28 (b.s.), sendo estes utilizados para análise do processo de dessorção. Para o processo de adsorção, os grãos de arroz em casca foram desidratados em estufa de circulação forçada de ar à temperatura de 80 °C até atingirem teor de água em torno de 0,02 (b.s.). Foi empregado o método estático para obtenção do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, em diferentes condições de temperatura (10, 20, 30, 40, 50 °C \pm 1°C) e umidade relativa (entre 11 e 76% \pm 2%). Para todos os testes, foram utilizadas amostras contendo 20 g, em três repetições por temperatura. As amostras foram pesadas periodicamente até que a variação de sua massa fosse menor ou igual a 0,001 g em três pesagens consecutivas. No final de cada processo, o teor de água de equilíbrio de cada amostra foi determinado pelo método gravimétrico. Aos dados observados do equilíbrio higroscópico dos grãos de arroz em casca, foram ajustados oito modelos matemáticos, utilizando o software Statistica 7.0[®]. O modelo mais adequado foi escolhido considerando o coeficiente de determinação (R^2), magnitude do erro médio relativo (MRE), desvio padrão da estimativa (SDE) e análise de distribuição de resíduos. Também foram determinadas as seguintes propriedades termodinâmicas da sorção de água nos grãos de arroz em casca: calor isostérico integral, entropia diferencial, energia livre de Gibbs, temperatura isocinética e teoria da compensação entalpia-entropia. De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que: (a) o teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca é diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento da temperatura para um mesmo valor de atividade de água; (b) o modelo de Chung Pfof foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais dos grãos de arroz em casca; (c) as isotermas de dessorção e adsorção,

representadas pelo modelo de Chung Pfof, exibiram um formato sigmoidal, característico de curva do tipo II; (d) os valores do teor de água de equilíbrio obtidos por dessorção foram maiores do que aqueles obtidos por adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese; (e) com a redução do teor de água de equilíbrio, ocorre aumento da energia necessária para retirar água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, e aumento da energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção; (f) para um mesmo valor de teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção são maiores que os de adsorção; (g) com a redução do teor de água, ocorre aumento dos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção, sendo que, para um mesmo teor de água de equilíbrio, a entropia diferencial de dessorção é maior que a de adsorção; (h) a energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, em ambos os processos, sendo que seus valores foram positivos para dessorção (processo endotérmico), e negativos para adsorção (processo exotérmico); (i) a teoria da compensação entalpia-entropia é aplicada ao fenômeno de sorção dos grãos de arroz em casca, onde os processos de dessorção e adsorção são controlados pela entalpia.

ABSTRACT

ZEYMER, Juliana Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2017. **Hygroscopic equilibrium and thermodynamic analysis of water sorption on paddy rice grains.** Adviser: Paulo Cesar Corrêa. Co-adviser: Gabriel Henrique Horta de Oliveira.

The present work was conducted in order to determine the desorption and adsorption isotherms in paddy rice grains, in different temperature and relative humidity conditions, besides to analyze the hysteresis phenomenon and investigate the thermodynamic behavior of the sorption processes in paddy rice grains. Rice grain irrigated of variety Urucuia, processed in paddy, from the experimental farm of EPAMIG, southern region of Minas Gerais, was used. The grains were harvested manually with initial moisture content of 0.28 (b.s.) and used for desorption process analysis. For the adsorption process, grains were dehydrated in a forced air circulation oven at 80 °C until reaching 0.02 (b.s.). Static method was used to obtain the equilibrium moisture content of rough rice grains, in different temperature conditions (10, 20, 30, 40 e 50 ± 1°C) and relative humidity (11 to 76% ± 2%). Samples containing 20 g of product in three replicates per temperature were used for all tests. Samples were periodically weighed until the mass variation was less or equal to 0,001 g in three consecutive weighings. Gravimetric method was used to determine the equilibrium moisture content of each sample. To observed data of equilibrium moisture content of paddy rice grain, were adjusted eight mathematical models, using Statistica 7.0[®] software. The best model was chosen considering the determination coefficient (R^2), magnitude of mean relative error (MRE), standard deviation of the estimate (SDE) and residual plots. Thermodynamic properties of paddy rice grain were also determined, such as: integral isosteric heat, differential entropy, Gibbs free energy, isokinetic temperature and enthalpy-entropy compensation theory. Based on the obtained results, it can be concluded that: (a) the equilibrium moisture content of paddy rice grains is directly proportional of relative humidity and decreases as temperature increases for the same water activity; (b) Chung Pfof model fitted best for the experimental data of paddy rice grains; (c) desorption and adsorption isotherms, represented by Chung Pfof model, showed a sigmoidal shape, characteristic of II curve type; (d) equilibrium moisture content values obtained by desorption were higher than those obtained by adsorption, evidencing the hysteresis phenomenon; (e) with reduction of moisture content, the energy needed to remove water from the product increases, represented by the total values of esoteric heat of desorption, and increase energy released

by adsorption of water in the product, represented by the values of the total isosteric heat of adsorption; (f) for the same amount of water content, values of total isosteric heat of desorption are higher than those of adsorption; (g) with reduction of moisture content, there is an increase in values of differential entropy of desorption and adsorption, and, for the same equilibrium moisture content, the desorption differential entropy is higher than adsorption; (h) Gibbs free energy decreased with increasing temperature, in both processes, and their values were positive for desorption, indicating an endothermic process, and negative for adsorption, showing to be an exothermic process; (i) the enthalpy-entropy compensation theory is applied to the sorption phenomenon of paddy rice grains, where the desorption and adsorption processes are controlled by enthalpy.

1. INTRODUÇÃO

O arroz, planta da classe monocotiledônea e espécie *Oryza sativa* L., é originário da Ásia Sul-Oriental, região que inclui hoje, a China, a Índia e a Indochina, sendo que evidências arqueológicas na China e na Índia atestam a existência do cereal há cerca de 7000 anos (FREITAS & FILHO, 2007).

Dietas humanas dependem fortemente de cereais, como o arroz, alimento que representa uma das principais fontes de carboidrato para mais da metade da população mundial (KHUSH, 2005). Mundialmente, mais de 3,5 bilhões de pessoas dependem do arroz para mais de 20% da sua ingestão diária de calorias, sendo que o consumo de arroz pode ser muito elevado, superior a 100 kg/pessoa/ano, em muitos países asiáticos e alguns países africanos (SECK *et al.*, 2012).

De acordo com Goicoechea *et al.* (2010), a população consumidora de arroz duplicará nos próximos 25 anos. Em 2050, a atual produção agrícola global deverá ser aumentada entre 60 e 110%, com o intuito de atender à crescente exigência por alimentos e proporcionar segurança alimentar para a população mundial (RAY *et al.*, 2013).

A segurança alimentar é um assunto de relevância para todos os países, estando sua importância diretamente relacionada ao tamanho da população e à extensão territorial. No caso do Brasil, deve-se priorizar a regularidade do abastecimento de alimentos e matérias-primas agrícolas que fazem parte do consumo diário da população, tal como o arroz.

O armazenamento dos grãos de arroz constitui uma das soluções para o problema de insegurança alimentar, pois garante um fluxo de abastecimento constante, minimiza as perdas quantitativas e qualitativas que ocorrem no campo e propicia a comercialização da produção em momentos mais oportunos, evitando as pressões naturais do mercado na época da colheita.

Durante o armazenamento, importantes parâmetros a serem considerados são a temperatura e a umidade relativa do ar; condições psicrométricas desejáveis para a correta conservação do arroz. Com o intuito de garantir a qualidade do produto final, é muito importante que o arroz seja armazenado em locais secos e, principalmente, com baixos teores de água. Do contrário, o desenvolvimento de microrganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas que depreciam a qualidade do produto e subprodutos, reduzindo seu valor comercial.

Os grãos de arroz em casca, assim como diversos outros tipos de produtos agrícolas, são higroscópicos e possuem a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente. Se o teor de água aumenta, eleva-se também a taxa respiratória do grão e aumenta-se o risco de desenvolvimento de fungos, comprometendo a qualidade do produto. Por outro lado, a redução do teor de água promove perdas econômicas devido à perda de massa do produto (YAZDANI *et al.*, 2006). Essas mudanças no teor de água ocorrem até que os grãos entrem em equilíbrio com as condições do ar que o circunda, sendo um fenômeno constantemente observado para o arroz.

O teor de água de qualquer produto higroscópico, quando em equilíbrio com as condições psicrométricas do ar que o circunda, é chamado de teor de água de equilíbrio ou equilíbrio higroscópico. O teor de água de equilíbrio é útil na previsão da perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa, relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas (GHODAKE *et al.*, 2007). O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto se iguala à pressão parcial de vapor do ar que o envolve (CORRÊA *et al.*, 2014).

O teor de água de equilíbrio de um material higroscópico, para determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar, é dependente do caminho utilizado para atingir este equilíbrio (CORRÊA *et al.*, 2014). Assim, para a mesma umidade relativa do ar, pode haver dois teores de água de equilíbrio dependendo das condições experimentais (adsorção ou dessorção), uma vez que o material pode estar com teor de água menor ou maior que o de equilíbrio para as condições do ambiente. A diferença entre os valores dos teores de água obtidos por dessorção e por adsorção é denominada de histerese (WOLF *et al.*, 1972).

Na histerese, a isoterma de dessorção possui valores do teor de água de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção, a uma dada atividade de água. De acordo com Brooker *et al.* (1992), este fenômeno ocorre porque os grãos são materiais porosos formados por capilares estreitos de pequenos diâmetros e tubos de diâmetros maiores; e durante o processo de dessorção, os poros de pequenos diâmetros controlam o esvaziamento dos capilares, resultando na redução da umidade relativa do espaço poroso do grão. Quando o grão ganha umidade no processo de adsorção, os capilares não são preenchidos completamente, fazendo com que o teor de água anterior não seja alcançado.

A relação entre o teor de água de determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio para uma temperatura específica pode ser expressa por modelos matemáticos. As

representações gráficas destes modelos são denominadas isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico. Existem mais de duzentos modelos propostos na literatura para representar o fenômeno do equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos (MULET *et al.*, 2002).

Ressalta-se a importância de serem feitos estudos frequentes à modelagem matemática do equilíbrio higroscópico dos diferentes produtos agrícolas, por mais que os mesmos sejam semelhantes física e quimicamente. Na ausência de dados de higroscopicidade para grãos de arroz em casca, são utilizados, normalmente, dados do arroz-vermelho em casca, resultando em erros consideravelmente significativos relacionados aos valores absolutos do teor de água de equilíbrio para cada produto.

De acordo com Ayranci & Duman (2005), as curvas de equilíbrio higroscópico ou isotermas de sorção são importantes para definir limites de desidratação do produto, bem como estimar as mudanças de teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente. Além disso, permitem definir os teores de água adequados para que não ocorra o início da atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto.

Em adição ao equilíbrio higroscópico, o conhecimento da movimentação das moléculas de água dentro do produto é de grande importância para o correto estudo das interações entre a água e os componentes químicos dos produtos agrícolas. O cálculo das propriedades termodinâmicas vem atender essa necessidade, sendo fonte de informação para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida no processo, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos mesmos (OLIVEIRA *et al.*, 2011). As funções termodinâmicas podem ser calculadas a partir das isotermas de sorção, facilitando assim a interpretação destes parâmetros termodinâmicos (RIZVI & BENADO, 1984).

Diante da importância do conhecimento da higroscopicidade dos produtos agrícolas, bem como da interação da água com o produto, objetivou-se com este trabalho determinar as isotermas de sorção dos grãos de arroz em casca, obtidas por dessorção e adsorção, para diversas condições de temperatura e umidade relativa do ar, além de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais e analisar o fenômeno da histerese. Além disso, buscou-se determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas da sorção de água em função do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Arroz

2.1.1. Histórico

A diversidade da alimentação e as escolhas alimentares do homem são únicas entre os primatas. A alimentação dos homínídeos constituía-se essencialmente de frutos e raízes coletadas, complementados com um pequeno aporte proteico proveniente da caça. Apenas no início do período neolítico, com o surgimento da agricultura no Oriente Próximo, no Oriente Médio e depois na Europa, iniciou-se a cultura de cereais, principalmente trigo, centeio e arroz (FLANDRIN & MONTANARI, 2007).

O arroz é um cereal originário da Ásia, mais precisamente do sul da China, sendo cultivado há pelo menos 7000 anos. No século VII, foi levado à Europa pelas mãos dos árabes e de lá chegou ao Brasil, trazido pelos portugueses. Hoje, é um dos alimentos mais consumidos no mundo, sendo ingrediente principal de vários pratos típicos de diferentes culturas (PEREIRA, 2002).

As primeiras sementes de arroz vieram para o Brasil pelo arquipélago de Cabo Verde (África), sendo que a primeira variedade cultivada no país foi o arroz vermelho na capitania de Ilhéus, atualmente estado da Bahia. No ano de 1765, o arroz branco foi trazido pelos portugueses e introduzido simultaneamente no Maranhão e no Rio de Janeiro (PEREIRA, 2002).

Foi em 1904, no município de Pelotas, no estado do Rio Grande do Sul, que surgiu a primeira lavoura empresarial, já então irrigada. Depois, a cultura chegou a Cachoeira do Sul, no mesmo estado, e, a partir de 1912, teve grande impulso, graças aos locomóveis. Estes veículos, movidos a vapor, acionavam bombas de irrigação, o que facilitava a inundação das lavouras de arroz (PEREIRA, 2002).

Cultivado há mais de um século no Rio Grande do Sul (RS), o arroz é um importante produto agrícola no estado, que responde por, aproximadamente 70% da produção nacional (IRGA, 2017). O RS foi o grande impulsionador do crescimento do arroz no Brasil, sendo que a produção no estado aumentou 111,21% entre as safras de 1990/91 e 2014/15 (CONAB, 2016).

2.1.2. Classificação pós-colheita

O arroz é identificado pela própria espécie, considerando seus requisitos de qualidade de amostragem, pelo tratamento pós-colheita ao qual é submetido, sendo classificado em grupos e subgrupos (Figura 2.1), conforme Instrução Normativa nº 6/2009 (BRASIL, 2009), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

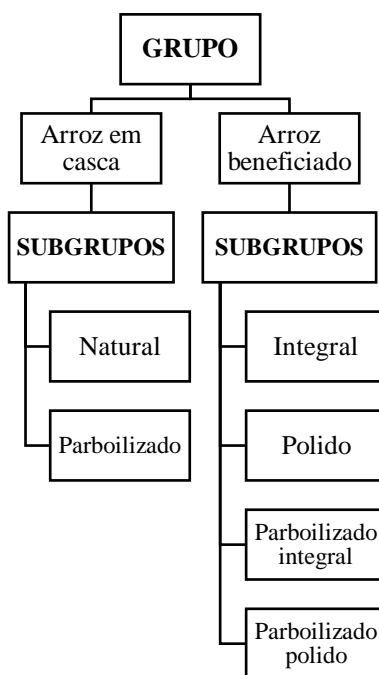


Figura 2.1. Classificação do arroz pós-colheita

Fonte: Adaptado de Faria (2008)

O arroz em casca natural é o produto que, antes do beneficiamento, não passa por qualquer preparo industrial ou processo tecnológico. O arroz beneficiado é o produto maduro que foi submetido a algum processo de beneficiamento e se encontra desprovido, no mínimo, da sua casca. Já o arroz descascado ou arroz integral, composto pelo endosperma e pela camada nucelar (camada encontrada entre a casca e o endosperma), é o produto do qual somente a casca foi retirada durante o beneficiamento (BRASIL, 2009).

A presença da camada nucelar atribui ao arroz integral maior conteúdo de fibras, lipídios, vitaminas e minerais, e valor nutritivo superior ao branco polido, mesmo considerando que o grão integral contém ácido fítico em suas camadas periféricas, que reduz a biodisponibilidade de minerais como o ferro e o zinco (HUNT *et al.*, 2002; WYATT & TRIANA-TEJAS, 1994).

O arroz polido, forma mais tradicionalmente consumida, é o produto do qual, ao ser beneficiado, são retirados o germe (embrião), o pericarpo e a maior parte da camada interna (aleurona). O grão polido resulta em redução no teor de nutrientes, exceto o amido, o que ocasiona diferenças na composição entre o arroz polido e o integral (BRASIL, 2009; WALTER *et al.*, 2008).

O arroz parboilizado é o produto que foi submetido à um processo hidrotérmico anterior às etapas de beneficiamento, no qual o arroz em casca é imerso em água, a uma temperatura acima de 58°C, seguido de gelatinização parcial ou total do amido e secagem. Neste processo, algumas substâncias hidrossolúveis, como vitaminas e minerais, são transportadas para o centro do grão, aumentando o valor nutritivo deste arroz em relação ao polido. O arroz parboilizado é disponibilizado na forma de parboilizado polido e parboilizado integral (BRASIL, 2009; FERREIRA & YOKOYAMA, 1999).

2.1.3. Produção e consumo

Segundo dados divulgados pelo FAS/USDA, para a safra 2016/17, a produção mundial deverá ser de 717,53 milhões de toneladas de arroz em casca ou 481,23 milhões de toneladas de arroz beneficiado. Para tanto, foram cultivados 161,20 milhões de hectares, sendo esperada produtividade média de 4.451 kg/ha. Em comparação com a safra passada, haverá acréscimo na área destinada à orizicultura no mundo de 1,73%, incremento de 2,27% na produção e recuperação de 0,54% na produtividade em relação à última safra 2015/16, afetada negativamente pelo fenômeno *El Niño* (CONAB, 2016).

A maior parte da produção mundial de arroz é proveniente da Ásia (90,1%), seguida pela América Latina (5,1%) e África (4,2%). Como principal país produtor, a China produziu cerca de 206 milhões de toneladas de arroz na safra passada, que corresponde a cerca de 29% da produção mundial, seguida por Índia (21%), Indonésia (9%), Bangladesh (7%) e Vietnã (6%) (FAO, 2016).

Ainda segundo dados da CONAB (2016), é previsto consumo mundial de 480,63 milhões de toneladas de arroz beneficiado e exportações de 40,51 milhões de toneladas. Esses números representam, em relação à campanha anterior, aumento de 0,45% no consumo mundial e retração de 1,84% nas exportações.

Com relação à safra brasileira, a estimativa para 2016/2017 aponta para uma colheita de 11,3 milhões de toneladas de arroz beneficiado, montante 8,8% superior à safra anterior, com rendimento médio de 5.840 kg/ha, segundo dados do IBGE (2017). No Rio

Grande do Sul, maior produtor nacional de arroz, a colheita deverá chegar a 8,3 milhões de toneladas, em uma área de 1,1 milhões de hectares, com rendimento médio esperado de 7.616 kg/ha (IBGE, 2017).

Nos últimos anos, a produção brasileira tem sido suficiente para acompanhar a demanda interna. No entanto, estima-se que na safra 2024/2025 deverão ser produzidas 13,3 milhões de toneladas, sendo que para atender este montante projeta-se um aumento de 7,2% na produção de arroz nos próximos 10 anos (a partir de 2014/2015). Também a tendência é de que a área plantada seja reduzida, passando de 2,3 milhões de hectares em 2014/15 para 1,4 milhão de hectares em 2024/25. A produtividade juntamente com a área plantada deverão ser as principais variáveis no comportamento desse produto nos próximos anos. A projeção indica que será necessária uma produtividade de 9,7 toneladas/hectare em 2024/25.

2.2. Água nos alimentos

A água é um componente essencial para o processo vital, aparência, sabor, bem como para a deterioração química, enzimática e microbiológica dos alimentos. Quanto maior a disponibilidade de água nos alimentos, mais susceptível à deterioração, razão pela qual a maioria dos processos de preservação é baseada na remoção de água.

A quantidade de água presente nos alimentos pode ser expressa, basicamente, de duas formas. Uma delas é o teor de água, valor facilmente medido 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 disponível para reações de degradação do alimento.

2.2.1. Teor de água

Nos materiais higroscópicos, tais como sementes, grãos, frutas e derivados, a água existe sob duas formas: água livre e água ligada, sendo a soma das duas parcelas conhecidas por teor de água do produto (KARMAS, 1980).

Água livre: apresenta as mesmas propriedades da água pura, onde está disponível para o crescimento de microrganismos e para reações físicas e enzimáticas que afetam diretamente a qualidade dos alimentos. A água livre é de fácil remoção nos alimentos, pois a mesma diz respeito às moléculas de água contidas no alimento que se encontram fracamente ligadas aos solutos. A eliminação da água livre geralmente acontece pelo processo de secagem, onde ocorre a eliminação da água do material por meio de evaporação, que provoca as mesmas alterações da desidratação osmótica.

Água ligada: apresenta mobilidade restringida devido ao contato com solutos e outros constituintes não aquosos do alimento. Existem vários graus de ligação da água, sendo subdivididas em:

- Água constitucional – água ligada mais fortemente aos constituintes não aquosos do alimento, através de ligações iônicas;
- Água vicinal – água que ocupa os sítios mais próximos da maioria dos grupos hidrofílicos presentes nos constituintes não aquosos;
- Água de multicamadas – água ligada de forma mais fraca aos constituintes não aquosos do alimento, mas que ainda possui uma intensidade de ligação com os solutos.

A água ligada é aquela que está presente ao redor de compostos não aquosos, como por exemplo, os solutos e que apresenta propriedades significativamente distintas da água predominante no mesmo sistema. Possui algumas propriedades, como baixa pressão de vapor, alta energia de ligação, não está disponível como solvente e apresenta baixa mobilidade molecular (FENNEMA, 1995). Este tipo de água ligada constitui a principal fração da água presente nos alimentos, sendo que qualquer alteração na sua quantidade ou forma de ligação com os sólidos afeta diretamente na qualidade do alimento.

Devido à relevância do teor de água nos alimentos, é de fundamental importância a sua determinação através de alguns métodos para assegurar a qualidade dos produtos alimentícios. Valores de teor de água considerados seguros para o armazenamento são conhecidos e devem ser respeitados para que a qualidade dos mesmos se mantenha durante a utilização.

O teor de água pode ser expresso em U_{bs} para base seca e U_{bu} para base úmida, conforme as equações a seguir:

$$U_{bs} = \frac{m_a}{m_s} * 100 = \frac{m_a}{m_t - m_a} * 100 \quad (2.1)$$

$$U_{bu} = \frac{m_a}{m_t} * 100 = \frac{m_a}{m_a + m_s} * 100 \quad (2.2)$$

Em que: U_{bs} – teor de umidade em base seca (%); U_{bu} – teor de umidade em base úmida (%); m_t – massa total da amostra (g); m_a – massa de água da amostra (g); m_s – massa seca da amostra (g).

Geralmente, a porcentagem em base úmida é usada em designações comerciais e no estabelecimento de preços. No entanto, o teor de água em base seca é comumente usado em trabalhos de pesquisa e em cálculos específicos.

Portanto, compreender o teor de água das matérias-primas e sua obtenção é um procedimento importante para garantir a qualidade nas fases de conservação, armazenamento e comercialização dos produtos agrícolas.

2.2.2. Atividade de água

O teor 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 a participar das reações de degradação do que as moléculas de água fracamente ligadas (MARCINKOWSKI, 2006).

Por esse motivo, de acordo com Alves (2014), a terminologia de atividade de água passou a ser empregada para o melhor entendimento da estabilidade dos alimentos, pois provê uma avaliação real da quantidade de água disponível, correlacionando-se com as velocidades de crescimento microbiano e de outras reações de deterioração.

Reduzir o teor de água nos materiais é uma das técnicas mais antigas para a preservação de produtos de origem orgânica. Segundo Anagnostopoulos (1979), existem várias formas de reduzir a água livre: removida por secagem, solidificada por congelamento ou pela adição de eletrólitos. Os microrganismos não conseguem desenvolver-se sem a água livre, então o material torna-se biológica, física e quimicamente mais estável.

A atividade de água (a_w) pode ser definida como sendo a relação entre a pressão parcial da água contida no alimento (P) e a pressão de vapor da água pura à mesma temperatura (P_0) (Equação 2.3). Esta relação está baseada sob a hipótese do sistema estar em equilíbrio termodinâmico.

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Em que: a_w – atividade de água (decimal); P – pressão parcial da água contida no alimento (kPa); P_0 – pressão de vapor da água pura a mesma temperatura (kPa).

Em alimentos, a hipótese do equilíbrio termodinâmico muitas das vezes não é real, principalmente nos alimentos que apresentam teor de água baixo e intermediário com teor elevado de sólidos. Neste caso, o que ocorre é um estado de metaestabilidade termodinâmica. Logo, a Equação 2.3 pode ser reescrita conforme a Equação 2.4:

$$a_w \cong \frac{P}{P_0} \quad (2.4)$$

A atividade de água, por analogia, também pode ser definida pela razão entre as fugacidades do solvente na solução (f) e a fugacidade do solvente puro (f_0) (Equação 2.5), entendendo por fugacidade uma propriedade termodinâmica que descreve o critério de equilíbrio de um sistema (PARK *et al.*, 2008).

$$a_w = \frac{f}{f_0} \quad (2.5)$$

Em que: a_w – atividade de água (decimal); f – fugacidade do solvente na solução (kPa); f_0 – fugacidade do solvente puro (kPa).

Segundo Lopes (2001), a diferença entre fugacidade e pressão de vapor é tão pequena (inferior a 1%) que normalmente se fala de pressões, visto que o que se mede realmente são as pressões.

No equilíbrio termodinâmico, existe uma relação entre a atividade de água de um alimento e a umidade relativa de equilíbrio (UR_e) do ar (expressa em porcentagem) no ambiente em que esse se encontra e, portanto, é sempre 100 vezes maior que o valor de

atividade de água (COULTATE, 1996). A relação entre a_w e U_e permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder água, quando forem expostos a uma atmosfera com determinada umidade (Equação 2.6).

$$a_w = \frac{UR_e}{100} \quad (2.6)$$

Sendo importante ressaltar que a atividade de água do alimento é uma propriedade intrínseca da amostra, enquanto que a umidade relativa de equilíbrio depende da atmosfera em equilíbrio com a amostra.

2.2.3. Teor de água de equilíbrio

Segundo Sokhansanj & Lang (1996), teor de água de equilíbrio, também chamado de equilíbrio higroscópico, é o teor de água no qual a pressão de vapor da água no produto é igual à do ar que o envolve. É útil na determinação da perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa, relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas (GHODAKE *et al.*, 2007).

A relação entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio em uma dada temperatura pode ser expressa por curvas de equilíbrio higroscópico, denominadas isotermas de sorção. De acordo com Hall (1980), o estabelecimento das isotermas de sorção é importante para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de umidade propícios ao início da atividade de agentes que irão provocar a deterioração do produto.

2.3. Isotermas de sorção

As isotermas de sorção de água são definidas como representações gráficas que descrevem, em uma atividade de água específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida, por componentes dos alimentos, e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura. Esta relação de equilíbrio está sujeita à composição química dos alimentos (HALL, 1980; BROOKER *et al.*, 1992).

Segundo Brooker *et al.* (1992), grãos com elevado teor de óleo adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de amido e, além disso, a variedade, maturidade, teor de água e as condições físicas e sanitárias, também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio de produtos higroscópicos.

Cal-Vidal (1982) reporta que a adsorção de água em produtos agrícolas tem natureza diversa. Diferentes porções de água podem ser mantidas nos espaços intergranulares e no interior da massa porosa do material. O grau de associação das moléculas de água com a substância adsorvente irá depender da própria natureza química dos diversos compostos orgânicos do grão e da existência de forças intermoleculares do tipo de van der Waals, responsáveis pela adsorção física e, ainda, das possíveis ligações químicas e atrações entre moléculas de água e grupamentos eletronegativos devido à formação de pontes de hidrogênio.

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

Segundo Ordoñez (2005), as isotermas de sorção de água dos alimentos são de grande utilidade em diferentes aspectos, uma vez que torna possível:

- Avaliar a estabilidade dos alimentos. A diminuição da atividade de água reduz o crescimento de microrganismos. Igualmente, a velocidade das reações químicas que ocorrem em um alimento, tanto enzimáticas como não enzimáticas, depende da quantidade de água disponível. À medida que diminui a atividade de água, a velocidade de reação vai se tornando mais lenta. Valores compreendidos entre 0,2 e 0,3, cessam completamente. A exceção é constituída pela oxidação lipídica, que é mínima nesses valores, mas aumenta à medida que a atividade de água continua diminuindo;

- Prever a atividade de água de misturas de diversos ingredientes. Sempre há intercâmbio de água de um componente a outro do alimento para chegar ao equilíbrio. As isotermas permitem conhecer a atividade de água dos componentes da mistura e, conseqüentemente, a estabilidade de cada um deles e da mistura;
- Estimar o tempo máximo de armazenamento do produto em embalagem, com uma permeabilidade ao vapor de água conhecida, em função da quantidade de água adsorvida. Igualmente, pode-se estabelecer o comportamento de um alimento em diferentes condições de armazenamento;
- Melhorar os processos de conservação, fundamentados na redução da quantidade de água, já que, mediante as isotermas de sorção, podemos determinar qual é a quantidade de umidade residual ideal para determinado alimento. Se a umidade é elevada, o produto apresenta menor estabilidade, ao passo que, se a umidade final é muito baixa, representa um gasto adicional na operação;

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

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

2.3.1. Histerese

Kraemer & Taylor, citados por Brooker *et al.* (1992), propuseram a seguinte teoria para explicar a histerese em produtos agrícolas: os grãos são materiais porosos formados por capilares estreitos de pequenos diâmetros e tubos de diâmetros maiores, e durante o processo de dessorção os poros de pequenos diâmetros controlam o esvaziamento dos capilares, resultando na redução da umidade relativa do espaço poroso do grão. Quando o

grão ganha umidade no processo de adsorção, os capilares não são preenchidos completamente, fazendo com que o teor de água anterior não seja alcançada. A teoria, entretanto, não explica porque não ocorre o preenchimento dos tubos de diâmetros maiores.

Já Seehof e colaboradores, citados por Chung & Pfof (1967), explicam que uma molécula de água pode estar ligada a dois grupos polares; na dessorção o adsorvente perde água fazendo com que os grupos polares se aproximem, tornando pequena a distância entre si, o que dificulta a penetração da molécula de água no processo de adsorção, diminuindo assim, o teor de água do produto.

Chung & Pfof (1967) observaram que o efeito da histerese tende a desaparecer depois de sucessivos ciclos de adsorção e dessorção, e explicam este fenômeno pelos conceitos de quebra molecular e formação de trincas e rachaduras no produto, causadas pela alternância dos movimentos de expansão e encolhimento devido aos ciclos de adsorção e dessorção. Depois desses ciclos de sorção, as estruturas química e física do produto tornar-se-iam mais estáveis, o que implicaria na redução da histerese exibida inicialmente pelos grãos. Os pesquisadores relatam, ainda, que o calor de dessorção é maior do que o de adsorção e sugerem que isto poderia ser devido ao fato de os sítios polares do adsorvente serem mais eficientes na dessorção que na adsorção. Justificaram a hipótese com o conceito de que com a contração molecular, ocorre redução na capacidade de ligação da água aos constituintes polares na superfície do grão.

A Figura 2.2 mostra a diferença entre os caminhos de adsorção e dessorção. Verifica-se que, devido ao fenômeno de histerese, para se atingir determinada umidade, é necessária uma pressão de vapor menor se esta umidade é atingida através de um processo de dessorção do que se for atingida por adsorção (BARUFFALDI & OLIVEIRA, 1998).

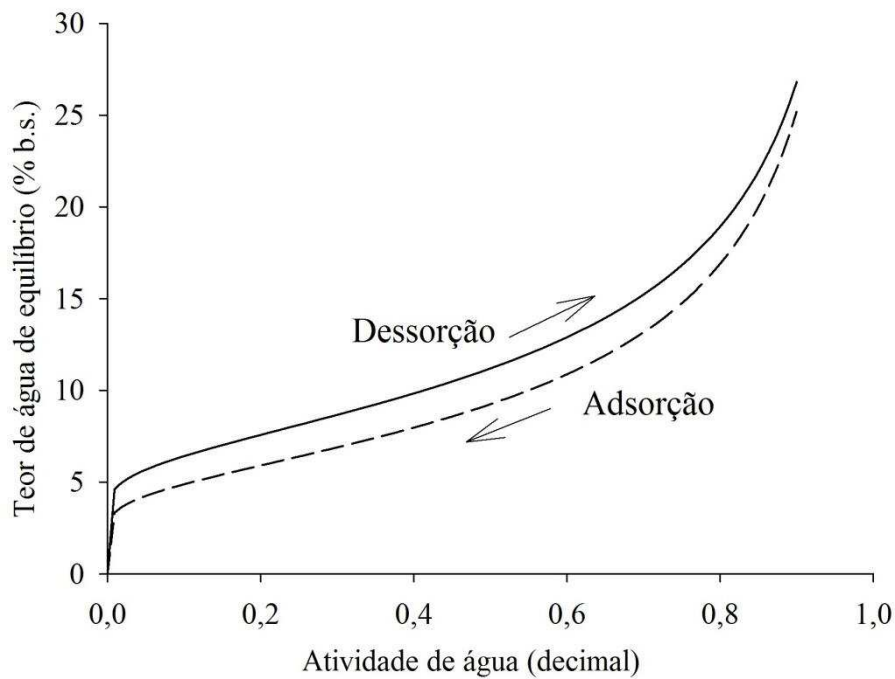


Figura 2.2. Isotermas de dessorção e adsorção representando o fenômeno de histerese

2.3.2. Tipos de isotermas de sorção

As isotermas de sorção apresentam diferentes formatos, indicando como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. O formato dessas curvas indica o tipo de forças existentes na ligação da água com a superfície do material higroscópico, permitindo assim analisar a estrutura do material (ALVES, 2014).

Brunauer *et al.* (1940) classificaram estas curvas em cinco tipos, baseando-se na capacidade que os poros têm de adsorver gases por meio de forças, como a de Van Der Waals. Na Figura 2.3 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

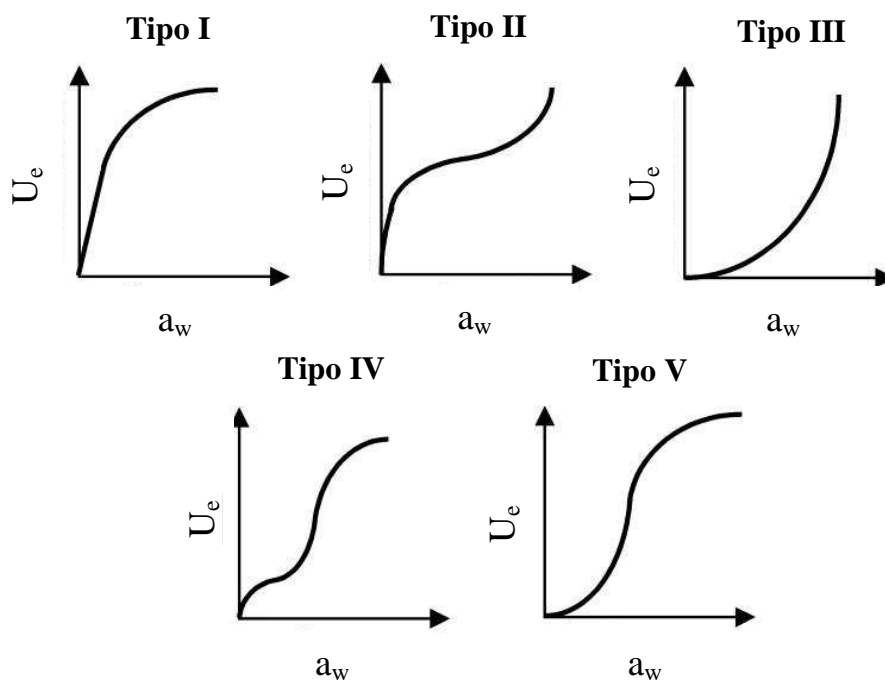


Figura 2.3. Cinco tipos de isothermas de sorção de Van der Waals

Fonte: Adaptado de Brunauer *et al.* (1940)

Segundo Brunauer *et al.* (1940), as principais características destes tipos de isothermas são:

Tipo I – Sua forma é atribuída aos adsorventes microporos, por causa do tamanho dos poros do sólido. Por serem limitados a poucas camadas moleculares, os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Tipo II e III – Suas formas procedem de adsorventes, onde existe uma ampla variação de tamanho de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção da monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar, sendo que a do tipo II é a mais comum. Materiais como farinha de trigo, amido, amido modificados, dentre outros, apresentam isothermas de sorção do tipo II, cuja forma é sigmoideal. Enquanto que, as do tipo III, geralmente são utilizadas para representarem isothermas de sorção de alimentos que apresentam bastante umidade e açúcar, como por exemplo, as frutas.

Tipo IV – Este tipo de isoterma é caracterizado pela formação de duas camadas desiguais, onde uma é sobre uma superfície plana e a seguinte sobre a parede do poro. Outra característica desta isoterma é em relação ao diâmetro, sendo que o mesmo apresenta-se bem maior que o diâmetro molecular do sorbato.

Tipo V – Esta isoterma é formada quando existem atrações intermoleculares muito grandes, sendo que estas atrações ocorrem quando as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície.

De acordo com Brunauer *et al.* (1940), as isotermas que apresentam configurações do tipo I, IV e V não são de interesse para a área de alimentos, sendo que a grande parte das isotermas dos alimentos apresentam forma de “S-sigmóide”, do tipo II.

2.3.3. Métodos de determinação das isotermas de sorção

Para a determinação das isotermas de sorção, utilizam-se três métodos convencionais: soluções aquosas saturadas de diferentes sais, soluções aquosas de diferentes concentrações de ácidos e métodos mecânicos (ROSSI & ROA, 1980).

Brooker *et al.* (1992) mostraram que a determinação do teor de água de equilíbrio é feita pela manutenção do produto num ambiente cujas características psicrométricas são conhecidas ou pré-estabelecidas; e nomeou os métodos de determinação do teor de água de equilíbrio citados por Rossi & Roa (1980) em método estático (em que o ar e o produto não sofrem movimentação) e método dinâmico (em que o ar e o produto são movimentados mecanicamente para acelerar o equilíbrio).

2.3.3.1. Método estático

Barrozo (1995) utilizou soluções aquosas saturadas de vários sais ou de diferentes concentrações de ácido, a fim de obter diferentes valores de umidade relativa do ar, acima da superfície das soluções, contidas em recipientes herméticos. A temperatura do ar é controlada por uma estufa ou câmara refrigerada. Para cada amostra, colocam-se de 20 a 50g do produto sobre os recipientes, que ficam suspensas acima das superfícies das soluções. Tais amostras são pesadas periodicamente em balança analítica de precisão, até que não haja mais variação de massa, em três pesagens consecutivas. A sucessão dessas leituras indica que as amostras atingiram o equilíbrio higroscópico, onde a pressão parcial de vapor de água do produto é igual à pressão parcial de vapor de ar do ambiente no interior do recipiente hermético.

O teor de água da amostra em equilíbrio com as condições de temperatura e umidade relativa interna ao frasco hermético é obtido pelo método da estufa (BRASIL,

2009). O uso das soluções salinas é mais comum, devido à facilidade de se atingirem condições termodinâmicas constantes em recipientes de pequeno volume. A desvantagem deste método está no tempo gasto e no custo, que dependem da solução indicada para o conhecimento da umidade relativa do ar a uma determinada temperatura (BARROZO *et al.*, 2000).

2.3.3.1.1. Soluções salinas saturadas

As soluções saturadas de sais são consideradas como as mais adequadas, porque podem liberar ou adsorver água sem sofrer alteração do seu teor de água de equilíbrio, apesar de não haver concordância unânime entre os pesquisadores quanto ao valor exato da atividade de água de muitos sais (CHIRIFE & RESNIK, 1984).

Alguns autores recomendam alguns cuidados no preparo das soluções saturadas. Segundo Stoloff (1978), o sal deve ser colocado no fundo do recipiente, numa camada de aproximadamente 4 cm, para sais de baixa atividade de água, e de aproximadamente 1,5 cm para sais de alta atividade de água; para sais intermediários, a altura deve ficar entre esses dois valores. A água deve ser acrescentada de 2 em 2 ml, e a solução agitada até que haja uma película de líquido livre acima da camada de sal. A solução pode ser utilizada assim que estiver pronta e não possui prazo de validade, desde que guardada de forma que evite a perda substancial de umidade por evaporação.

A Tabela 2.1 apresenta os valores de atividade de água obtidos em frascos herméticos contendo soluções saturadas de alguns dos principais sais utilizados, em função da temperatura (ROSSI & ROA, 1980). Verifica-se que a atividade de água reduz com o aumento da temperatura, devido ao aumento da solubilidade dos sais.

Tabela 2.1. Valores de atividade de água (a_w) relacionados às soluções salinas saturadas em diferentes temperaturas

Sal	Temperatura (°C)						
	5	10	20	25	30	40	50
LiCl	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,112	0,111
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,336	0,335	0,331	0,328	0,324	0,316	0,305
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,589	0,574	0,544	0,529	0,514	0,484	0,454
NaCl	0,757	0,757	0,755	0,753	0,751	0,747	0,744

Fonte: Rossi & Roa, 1980; Rizvi, 1984

Para obtenção da atividade de água por soluções salinas saturadas, Rossi & Roa (1980) e Ditchfield (2000) demonstraram a quantidade de sal (g) para uma determinada quantidade de água (mL), conforme mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Quantidades de sal (g) e de água (mL) para obtenção da atividade de água (a_w)

Sal	a_w (decimal)	Quantidade	
		Sal (g)	Água (mL)
LiCl	0,111	150	85
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,323	200	25
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,525	200	30
NaCl	0,752	200	60

Fonte: Rossi & Roa, 1980; Ditchfield, 2000

Os valores encontrados nas Tabelas 2.1 e 2.2 são muito utilizados e até extrapolados para diversas temperaturas. Porém, devido a incertezas ocasionadas por procedimentos incorretos e equipamentos inadequados, Labuza *et al.* (1985) determinaram a umidade relativa de soluções salinas saturadas e, por meio de seus resultados obtiveram equações que descrevem a atividade de água em função da temperatura para oito sais em estudo.

O uso das equações permite fornecer valores mais precisos e são apresentadas na Tabela 2.3. Para o método estático ou dinâmico em soluções aquosas, cada sal possui uma equação, que por meio da temperatura absoluta (T) em um recipiente hermético, pode-se prever a atividade de água (a_w).

Tabela 2.3. Equações de regressão linear da atividade de água dos sais em função da temperatura

Sal	Equação de regressão linear	R ² (%)	Equação
LiCl	$\ln a_w = \frac{500,95}{T} - 3,85$	97,6	(2.7)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	$\ln a_w = \frac{303,35}{T} - 2,13$	99,5	(2.8)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	$\ln a_w = \frac{356,60}{T} - 1,82$	98,7	(2.9)
NaCl	$\ln a_w = \frac{228,92}{T} - 1,04$	96,1	(2.10)

Fonte: Labuza *et al.*, 1985

Em que: T – temperatura absoluta, K; a_w – atividade de água, decimal.

Além dos sais, soluções de ácido sulfúrico com concentrações variáveis de água também são utilizadas para obter diferentes ambientes de umidades relativas controladas. As alterações na concentração da solução e a natureza corrosiva do ácido requerem cuidado na sua utilização. Uma padronização da solução é necessária para obter valores precisos de umidades relativas.

Para ambos os tipos de soluções saturadas, é usada uma câmara climática para atingir o equilíbrio de vapor entre o material e o sistema, a uma determinada temperatura.

2.3.3.2. Método dinâmico

No método dinâmico, a amostra do produto é exposta a uma corrente de ar com condições de umidade e temperatura controladas através da amostra do produto, até que o grão e o ar atinjam o equilíbrio. As condições controladas de umidade relativa e temperatura são obtidas por meio de pulverização de água, vaporização de água por meio de resistências elétricas, injeção direta de vapor ou alimentação de duas correntes, uma com ar saturado e outra com ar ambiente, regulando as vazões de forma a se obter a umidade do ar desejada. Neste método, a velocidade com que a umidade do grão caminha para o equilíbrio é maior quando comparado com o método anterior (BARROZO, 1995).

2.3.4. Modelagem matemática para ajuste das isotermas de sorção

A modelagem matemática das isotermas de sorção é definida como um conjunto de equações que predizem a precisão do processo (OGATA, 2003). De acordo com Vieira (2014), a modelagem da evolução do teor de água no alimento é requerida para o projeto e simulação de operações de secagem, assim como para determinar propriedades físicas ou de engenharia. O modelo matemático é considerado a forma mais versátil e barata que um engenheiro pode usar, uma vez que diferentes variações nas características e entradas de um sistema podem ser analisadas facilmente, apenas fazendo uso dos modelos.

Para a predição do teor de água de sorção, encontram-se ao redor de 270 modelos matemáticos em uso, com dois ou mais parâmetros como constantes. Os modelos são propostos a fim de avaliar o teor de água de equilíbrio nas isotermas de sorção e classificam-se em: teóricos, semi-empíricos e empíricos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007).

Modelos baseados na cinética da monocamada, multicamada e a camada condensada são agrupados em modelos teóricos. As constantes destes modelos, ao contrário dos modelos empíricos ou semi-empíricos, são propriedades físicas da matéria. Dependendo do modelo baseado na análise das isotermas, existe um segmento onde as constantes podem não ser satisfatórias, ou seja, que para cada tipo de alimento (dependendo de sua composição) a atividade de água influencia na determinação dos cálculos destas constantes (JOWITT *et al.*, 1987).

Em algumas circunstâncias, os modelos teóricos não são capazes de prever com precisão o teor de água de equilíbrio para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa, devido a intervenções no efeito das resistências interna e externa do produto, necessitando-se da utilização de modelos empíricos.

As equações empíricas mais empregadas para prever o teor de água de equilíbrio de produtos de origem vegetal são as seguintes: Henderson Modificado, Halsey Modificado, Oswin Modificado, Iglesias e Cherife, Chung e Pfof, GAB Modificado, Copace, Smith, por apresentarem um bom ajuste aos dados experimentais (MAZZA & JAYAS, 1991; BROOKER *et al.*, 1992; SUN & WOODS, 1994; MOREY *et al.*, 1998; CHEN & JAYAS, 1998; CORRÊA *et al.*, 1998; SOYSAL & ÖZTEKIN, 1999).

2.3.4.1. Modelo de Henderson Modificado

O modelo proposto por Henderson (1952) apresenta dois parâmetros empíricos, que na maioria dos casos, não se ajusta bem na determinação de isotermas de sorção em alimentos. Assim, tal modelo foi modificado por alguns autores (THOMPSON *et al.*, 1968) (Equação 2.11):

$$U_e = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a(T + b)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (2.11)$$

Diversos pesquisadores afirmam que a equação de Henderson Modificada permitiu estimativas adequadas de valores de umidade de equilíbrio de vários produtos para uma larga faixa de temperatura e umidade relativa do ar (CHRIST, 1996; PENA *et al.*, 1997; CORRÊA & MOURE, 2000).

2.3.4.2. Modelo de Halsey Modificado

Halsey (1948) desenvolveu uma equação que considera a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Ele assumiu que a magnitude do parâmetro b caracteriza o tipo de interação entre o vapor e o sólido. Se b é grande, a atração entre o sólido e o vapor é muito específica e não se estende para muito longe da superfície. Se b é pequeno, as forças de atração predominantes são de Van der Waals e são capazes de agir a grandes distâncias da superfície.

Boquet *et al.* (1978) modificaram a equação de Halsey e encontraram resultados satisfatórios para mais de 220 isotermas experimentais testadas, sendo dada pela Equação 2.12.

$$U_e = \left[\frac{\exp(a - bT)}{-\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (2.12)$$

2.3.4.3. Modelo de Oswin Modificado

O modelo de Oswin baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal e exibe bons resultados para isotermas de sorção em produtos amiláceos, carnes e vegetais (BOQUET *et al.*, 1978). Para expressar tal modelo em função da temperatura, foi necessário realizar ajustes até estabelecer o modelo de Oswin Modificado (Equação 2.13), mantendo a expansão matemática para uma curva sigmoidal (CHEN & MOREY, 1989; JAYAS & MAZZA, 1993).

$$U_e = (a + bT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (2.13)$$

O modelo de Oswin Modificado, com o efeito da temperatura, apresentou resultados satisfatórios na predição de isotermas de adsorção de umidade de diversos produtos agrícolas (SUN & WOODS, 1994; PENA *et al.*, 1997; CHEN, 2000).

2.3.4.4. Modelo de Copace

Outra equação empírica de equilíbrio higroscópico foi apresentada por Corrêa *et al.* (1995) (Equação 2.14):

$$U_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)] \quad (2.14)$$

2.3.4.5. Modelo de Sigma-Copace

O modelo de Sigma Copace proposto por Corrêa *et al.* (1995) originou da modificação da equação de Copace para equilíbrio higroscópico, segundo a Equação 2.15:

$$U_e = \exp[a - (bT) + c \exp(a_w)] \quad (2.15)$$

Os modelos de Copace e Sigma-Copace têm apresentado ajuste satisfatório e menores erros médios relativos e estimados, quando comparados com modelos semiteóricos, descrevendo convenientemente o comportamento higroscópico de diversos produtos agrícolas (CORRÊA *et al.*, 1998; CORRÊA & MOURE, 2000).

2.3.4.6. Modelo de Chung Pfost

Chung & Pfost (1967) desenvolveram uma equação para prever o teor de água de equilíbrio baseada na teoria do potencial (energia livre), posteriormente modificada por Pfost *et al.* (1976) (Equação 2.16):

$$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)] \quad (2.16)$$

Segundo Brooker *et al.* (1992), esta equação permite estimar com relativa precisão os valores de umidade de equilíbrio de grãos e cereais na faixa de 0,2 a 0,9 de atividade de água. Banaszek & Siebenmorgen (1990) apresentaram o modelo de Chung Pfost como o mais adequado para se ajustar adequadamente aos dados experimentais de arroz em casca.

2.3.4.7. Modelo de Smith

Smith (1947) estudou o comportamento de sorção de umidade em polímeros de alto peso molecular e desenvolveu a Equação 2.17:

$$U_e = a - b \ln(1 - a_w) \quad (2.17)$$

De acordo com Becker & Sallans (1956), a equação de Smith ajusta-se bem a dados experimentais de umidade de grãos e cereais para condições de atividade de água de 0,5 a 0,9, ou seja, para valores elevados de atividade de água, onde a porção de umidade na camada limite (superfície) é considerada completa. Nellist, citado por Bala & Woods (1992), modificou a equação de Smith para melhor explicar seus dados de umidade de equilíbrio de sementes de centeio, obtendo a Equação 2.18:

$$U_e = a - (bT) - c \ln(1 - a_w) \quad (2.18)$$

2.3.4.8. Modelo de Harkins-Jura

Harkins & Jura (1944), baseados na teoria potencial, desenvolveram a Equação 2.19:

$$U_e = \frac{\exp(a - bT)}{c - \ln(a_w)} \quad (2.19)$$

Silva (1978) ajustou este modelo aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico de amêndoas de cacau obtidos para uma ampla faixa de umidade relativa e temperaturas inferiores a 35°C, e verificou que embora a equação de Harkins-Jura apresentasse um bom ajuste, esta se mostrou menos adequada quando comparada com o modelo de Henderson.

2.4. Propriedades Termodinâmicas

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. Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto, busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade do produto e otimização das condições de operação dos processos industriais (MARCINKOWSKY, 2006).

As propriedades termodinâmicas da sorção de água contido nos alimentos são fundamentais para a análise e projeto de equipamentos em vários processos de preservação, secagem, armazenamento, acondicionamento e misturas de alimentos (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976; AVIARA *et al.*, 2004; KAYA & KAHYAOGLU, 2006).

Segundo Aviara *et al.* (2004), as propriedades termodinâmicas dos alimentos são importantes na análise dos fenômenos de transporte de calor e massa durante a secagem. A partir destas propriedades, pode-se determinar o teor de água 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.

O cálculo das propriedades termodinâmicas é feito a partir de modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico. Estas propriedades também podem ser usadas para estimar a quantidade mínima de energia requerida na desidratação e fornece informações a respeito do estado da água no produto alimentício; são necessárias também quando a taxa de sorção de umidade é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa, para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto alimentício (AGUERRE *et al.*, 1986).

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

2.4.1. Calor isostérico integral (Q_{st}) e calor isostérico líquido (q_{st}) de sorção

A entalpia diferencial ou calor isostérico de sorção da água (Q_{st}) é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes a ser avaliada. 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. É o calor total de sorção de um alimento, usado como um indicador do estado da água sorvida pelo

alimento (FASINA *et al.*, 1997). O estado da água sorvida indica a estabilidade física, química e microbiológica do alimento sob armazenamento (LABUZA, 1968).

O conhecimento do calor isostérico integral de um produto auxilia no balanço energético de congelamento e secagem. Conhecendo esta propriedade termodinâmica, podem ser projetados equipamentos de secagem que forneçam quantidades de calor de vaporização de água maiores do que o valor do calor de vaporização da água pura quando o alimento é desidratado a níveis baixos de umidade (KING, 1968).

O calor líquido de sorção (q_{st}) é definido como o calor isostérico integral de sorção no alimento menos a entalpia de vaporização (λ_{vap}), numa determinada temperatura (TSAMI *et al.*, 1990). Ocorrem de duas maneiras (RIZVI, 1986):

- Quando a água é adsorvida - o calor de adsorção é a quantidade de energia que o alimento necessita para adsorver água;
- Quando a água é dessorvida - o calor de dessorção é a quantidade de energia requerida para quebrar as forças intermoleculares entre as moléculas de água e a superfície do alimento.

Portanto, o calor de sorção é considerado como um indicativo das forças de atração intermolecular entre os sítios de sorção e o vapor de água (WANG & BRENNAN, 1991).

O calor isostérico integral de sorção é definido pela Equação 2.20:

$$Q_{st} = q_{st} + L \quad (2.20)$$

Em que: Q_{st} – calor isostérico integral de sorção (kJ.kg^{-1}); q_{st} – calor isostérico líquido de sorção (kJ.kg^{-1}); L – calor latente de vaporização da água livre (kJ.kg^{-1}).

O calor isostérico líquido de sorção é calculado a partir da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.21).

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{q_{st}}{RT_a^2} \quad (2.21)$$

Em que: a_w – atividade de água (decimal); T_a – temperatura (K); q_{st} – calor isostérico líquido de sorção (kJ.kg^{-1}); e R – constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

O calor latente de vaporização da água livre, necessário ao cálculo do calor isostérico integral de sorção, é obtido em função da temperatura média (\bar{T}) na faixa em estudo, em °C, segundo a Equação 2.22:

$$L = 2502,2 - 2,39\bar{T} \quad (2.22)$$

2.4.2. Entropia diferencial (ΔS)

A entropia diferencial de sorção de um alimento é uma função de estado e revela o grau de desordem em um sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema, sendo útil na interpretação de processos como dissolução, cristalização e hidratação que geralmente ocorrem durante a sorção de água por produtos alimentícios. É proporcional ao número de sítios ativos para um determinado nível de energia (MADAMBA *et al.*, 1996a).

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 (MARCINKOWSKI, 2006).

A entropia diferencial é dada pela equação 2.23.

$$\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (2.23)$$

Em que: ΔS – entropia diferencial de sorção ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$); ΔG – energia livre de Gibbs ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

2.4.3. Energia livre de Gibbs (ΔG)

Energia livre de Gibbs (ΔG) é uma função termodinâmica de estado que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo à temperatura e pressão constantes que está livre para realizar trabalho útil. É o balanço entre a entalpia e a entropia. O efeito de uma mudança na sorção de água na energia livre de Gibbs é geralmente acompanhado por alterações na entalpia e na entropia (GABAS *et al.*, 2005).

Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs (ΔG) de um produto é um parâmetro que indica a afinidade entre o alimento e a água, pois fornece a informação sobre a espontaneidade ($\Delta G < 0$) ou a não espontaneidade ($\Delta G > 0$) do processo de sorção (MCMINN *et al.*, 2005). Pode ser calculada a partir da relação linear existente entre entalpia e entropia diferencial proposta pela teoria compensatória (GABAS *et al.*, 2005).

A energia livre de Gibbs, em kJ mol^{-1} , é calculada de acordo com a Equação 2.24:

$$\Delta G = \pm RT_a \ln(a_w) \quad (2.24)$$

2.4.4. Temperatura isocinética (T_B)

A temperatura isocinética, T_B , tem um importante significado físico, uma vez que representa a temperatura na qual todas as reações ocorrem numa mesma taxa. É estimada a partir da declividade da curva do gráfico “entalpia x entropia” e é o parâmetro utilizado para avaliar a validade da teoria compensatória conforme o teste estatístico proposto por Krug, utilizando intervalo de confiança de 95% (GABAS *et al.*, 2005). McMinn *et al.* (2005) concluíram que a temperatura isocinética depende da composição do material.

O intervalo de confiança para a temperatura isocinética é dado pela Equação 2.25:

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{\left(m-2, \frac{\alpha}{2}\right)} \sqrt{V_{ar}(T_B)} \quad (2.25)$$

As variáveis \hat{T}_B e $V_{ar}(T_B)$ são definidas pelas equações 2.26 e 2.27, respectivamente.

$$\hat{T}_B = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{H})(\Delta S - \Delta \bar{S})}{\sum(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (2.26)$$

$$V_{ar}(T_B) = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{G}_B - \hat{T}_B \Delta S)^2}{(m-2)(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (2.27)$$

Em que: m – número de pares de dados de entalpia e entropia; $\Delta \bar{H}$ - entalpia média (kJ.kg^{-1}); $\Delta \bar{S}$ - entropia média ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

2.4.5. Teoria da compensação entalpia-entropia

A teoria da compensação entalpia-entropia propõe uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial em um determinado processo e geralmente é empregada na avaliação de fenômenos físicos como adsorção e dessorção de água (MCMINN *et al.*, 2005). 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 no sistema, relacionado à entropia. Portanto, essas duas propriedades apresentam proporcionalidade (FERRO-FONTÁN *et al.*, 1982).

Para que a existência da teoria seja confirmada, é imprescindível que o teste de Krug seja feito (KRUG *et al.* 1976a e 1976b), o qual compara a temperatura isocinética com a temperatura da média harmônica (T_{hm}) (Equação 2.28).

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T_i)} \quad (2.28)$$

Em que: T_{hm} – média harmônica da temperatura (K); n – número de valores de temperaturas utilizadas; T_i – temperatura da i-ésima isoterma em K (KRUG *et al.*, 1976a e 1976b).

3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação de Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado no campus da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa – Minas Gerais (MG).

3.1. Matéria-prima

Foram utilizados grãos de arroz em casca irrigado, cultivar Urucuia, provenientes da Fazenda Experimental da EPAMIG, região do sul de Minas Gerais. A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo lote, a fim de evitar influência sobre os resultados.

Os grãos foram colhidos manualmente com teor inicial de água de aproximadamente 0,28 (b.s.), sendo estes utilizados para análise do processo de dessecção. Para análise do processo de adsorção, os grãos foram desidratados em estufa com recirculação forçada de ar (modelo 400-3ND/marca Gehaka) à temperatura de 80°C até atingirem um teor de água em torno de 0,02 (b.s.).

3.2. Preparo das amostras

Ainda no campo, os grãos foram homogeneizados e colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade para ser imediatamente transportados até Viçosa-MG, onde foram feitas as análises posteriores. As amostras foram então armazenadas em uma câmara climática tipo B.O.D. (modelo 347 CD/marca Fanem) com temperatura controlada de 20 ± 1 °C, para manutenção e uniformidade do teor de água do produto.

3.3. Preparo das soluções salinas saturadas

A atmosfera com umidade relativa constante foi obtida por meio de soluções saturadas, conforme observa-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Atividades de água de vários sais nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C estimadas pelas equações de Labuza et al. (1985)

Soluções salinas	Nome dos sais	Temperatura (°C)				
		10	20	30	40	50
LiCl	Cloreto de lítio	0,113	0,113	0,113	0,112	0,111
MgCl ₂	Cloreto de magnésio	0,335	0,331	0,324	0,316	0,305
Mg(NO ₃) ₂	Nitrato de magnésio	0,574	0,544	0,514	0,499	0,454
NaCl	Cloreto de sódio	0,757	0,755	0,751	0,747	0,744

3.4.Determinação das isotermas de sorção

Para obtenção do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, obtidos pelos processos de dessorção e adsorção, foi empregado o método estático-gravimétrico (BRASIL, 2009). Em todos os processos de sorção (dessorção e adsorção), utilizaram-se cinco diferentes condições de temperatura (10, 20, 30, 40, 50 °C ± 1°C) e quatro diferentes umidades relativas (entre 11 e 81% ± 2%). Assim, um total de 20 diferentes combinações foi aplicado.

Cada solução salina diluída em água destilada foi depositada em dessecadores de vidro herméticos, ocupando espaço de aproximadamente 1,5 cm de profundidade na parte inferior. Acima da solução salina, foram colocados os recipientes de sorção, em triplicata, contendo aproximadamente 20 g de amostra (Figura 3.1). Os dessecadores contendo os recipientes de sorção foram armazenados em uma câmara climática tipo B.O.D. para o controle da temperatura interna requerida no experimento.

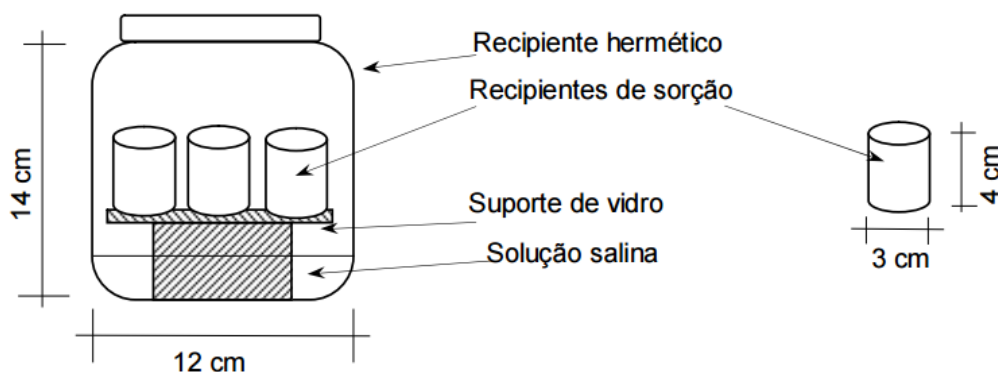


Figura 3.1. Esquema dos recipientes utilizados no experimento

Fonte: Rodovalho (2008)

Durante o processo, os recipientes de sorção contendo as amostras foram pesados periodicamente em intervalos de 24 h em balança analítica digital (modelo AY220/marca Marte). Como critério para o término dos experimentos, foi adotado uma variação menor ou igual a 0,01 g em três pesagens consecutivas. A sucessão dessas leituras indica que as amostras atingiram o equilíbrio higroscópico, onde a pressão parcial de vapor de água do produto é igual à pressão parcial de vapor de ar do ambiente no interior do dessecador.

3.5. Determinação do teor de água

No final de cada processo de sorção, o teor de água de equilíbrio de cada amostra experimental foi determinado pelo método gravimétrico, em estufa com circulação forçada de ar (modelo 400-3ND/marca Nova Ética), a 105 ± 1 °C por 24 h em três repetições (BRASIL, 2009).

3.6. Modelagem matemática

Para a determinação das isotermas de sorção dos grãos de arroz em casca, foram empregados os modelos matemáticos mostrados na Tabela 3.2. Tais modelos matemáticos, frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas, foram ajustados aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, obtidos para cada condição de temperatura e umidade relativa do ar.

Tabela 3.2. Modelos matemáticos utilizados para prever a higroscopicidade de produtos agrícolas

Nome do modelo	Modelo	Número da equação
Henderson Modificado (Thompson <i>et al.</i> , 1968)	$U_e = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-a(T + b)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3.1)
Halsey Modificado (Iglesias & Chirife, 1976)	$U_e = \left[\frac{\exp(a - bT)}{-\ln(a_w)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3.2)
Oswin Modificado (Chen & Morey, 1989)	$U_e = (a + bT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3.3)
Copace (Corrêa <i>et al.</i> , 1995)	$U_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)]$	(3.4)
Sigma-Copace (Corrêa <i>et al.</i> , 1995)	$U_e = \exp[a - (bT) + c \exp(a_w)]$	(3.5)
Chung Pfof (Chung <i>et al.</i> , 1967)	$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)]$	(3.6)
Smith (Smith, 1947)	$U_e = a - (bT) - c \ln(1 - a_w)$	(3.7)
Harkins Jura (Harkins, 1945)	$U_e = \frac{\exp(a - bT)}{c - \ln(a_w)}$	(3.8)

Em que: U_e – teor de água de equilíbrio, (% b.s.); a_w – atividade de água (decimal); T – temperatura (°C); a , b e c – parâmetros de ajuste dos modelos utilizados.

3.7. Análise estatística

O ajuste dos modelos matemáticos foi realizado por meio de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando o software Statistica 7.0[®] (STATSOFT, 2004). Na seleção do melhor modelo para prever o teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, foram considerados: o erro médio relativo (MRE) e o desvio padrão da estimativa (SDE), sendo que, de modo geral, quanto menores forem as magnitudes desses índices, melhor o ajuste do modelo aos dados observados experimentalmente (OLIVEIRA, 2013). Além destes parâmetros, foram analisados a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e a distribuição dos resíduos. Os valores de MRE e SDE para cada modelo matemático foram calculados pelas Equações 3.9 e 3.10, respectivamente:

$$\text{MRE} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i - \hat{Y}_i|}{Y_i} \quad (3.9)$$

$$\text{SDE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\text{GLR}}} \quad (3.10)$$

Em que: Y_i – valor observado experimentalmente; \hat{Y}_i – valor estimado pelo modelo; n – número de dados observados; GLR – graus de liberdade do resíduo (número de dados observados menos o número de parâmetros do modelo).

3.8. Análise do fenômeno de histerese

Após a seleção do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi feita a análise do fenômeno da histerese através das isotermas de sorção, obtido pela diferença entre os teores de água de equilíbrio encontrados na dessorção e adsorção.

3.9. Propriedades termodinâmicas

Para o estudo termodinâmico e consequente cálculo das propriedades termodinâmicas (calor isostérico integral, entropia diferencial, energia livre de Gibbs, teoria da compensação entalpia-entropia), utilizou-se o modelo matemático que melhor se ajustou aos dados dos experimentos das isotermas de sorção dos grãos de arroz em casca, ou seja, aquele que apresentou alto coeficiente de determinação (R^2), baixos valores do erro médio relativo (MRE) e do desvio padrão da estimativa (SDE) e distribuição aleatória dos resíduos.

O cálculo das propriedades termodinâmicas será discutido nos tópicos a seguir.

3.9.1. Calor isostérico integral

A partir do modelo matemático de isoterma de sorção, pode-se calcular o calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial) utilizando a equação de Clausius-Clapeyron rearranjada (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

A equação de Clausius –Clapeyron é dada pela Equação 3.11:

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (3.11)$$

Em que: a_w – atividade de água (decimal); T_a – temperatura absoluta (K); Δh_{st} – calor isostérico líquido de sorção (kJ.kg^{-1}); e R – constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

A equação rearranjada de Clausius-Clapeyron assume a forma como demonstrada na Equação 3.12:

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \frac{1}{T_a} + C_1 \quad (3.12)$$

Em que: C_1 – constante de integração (adimensional).

O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}) foi obtido pela soma do calor isostérico líquido de sorção e do calor latente de vaporização da água livre, definido pela Equação 3.13:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = A \exp(BU_e) + L \quad (3.13)$$

Em que: Q_{st} – calor isostérico integral de sorção (kJ.kg^{-1}); Δh_{st} – calor isostérico líquido de sorção (kJ.kg^{-1}); L – calor latente de vaporização da água livre (kJ.kg^{-1}); A e B – coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre, necessário ao cálculo do calor isostérico integral de sorção, é obtido em função da temperatura média (\bar{T}) na faixa em estudo, em $^{\circ}\text{C}$, segundo apresentado na Equação 3.14:

$$L = 2502,2 - 2,39\bar{T} \quad (3.14)$$

O calor latente de vaporização da água livre é definido como a quantidade de energia necessária para mudar uma unidade de massa da fase líquida para a fase vapor a uma dada temperatura. A variação de entalpia negativa representa uma transformação exotérmica, ou seja, com liberação de calor. Quando a entalpia for positiva, significa que ocorreu um processo de absorção de calor, isto é, endotérmico (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

3.9.2. Entropia diferencial

Mudanças na entropia diferencial são dadas pela Equação 3.15, conhecida como equação de Gibbs-Helmholtz (RIZVI, 1995). Segundo Marcinkowski (2006), o cálculo da entropia é importante, uma vez que associada ao calor isostérico líquido, resulta na determinação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (3.15)$$

Em que: ΔS – entropia diferencial de sorção ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$); ΔG – energia livre de Gibbs ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

3.9.3. Energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs, em kJ mol^{-1} , é calculada de acordo com a Equação 3.16:

$$\Delta G = \pm RT_a \ln(a_w) \quad (3.16)$$

Os sinais “+” e “-” presentes na Equação 3.16 e em outras relacionadas às propriedades termodinâmicas referem-se ao sentido da transferência de calor, sendo atrelado à espontaneidade ou não do processo estudado. Sendo assim, o sinal negativo relata processos de adsorção no presente trabalho, enquanto que o sinal positivo está associado aos processos de dessorção.

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre de Gibbs, normalmente é acompanhado de mudanças nos valores do calor isostérico integral. Desta forma, substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.16, e rearranjando, tem-se a Equação 3.17:

$$\pm \ln A_w = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3.17)$$

3.9.4. Teoria da compensação entalpia-entropia

Para que a existência da teoria seja confirmada, é imprescindível que o teste de Krug seja feito (KRUG *et al.* 1976a e 1976b), o qual compara a temperatura isocinética com a temperatura média harmônica (T_{hm}).

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (3.18)$$

Em que: T_{hm} – média harmônica da temperatura (K); n – número de valores de temperaturas utilizadas; T_i – temperatura da i -ésima isoterma em K (KRUG *et al.*, 1976a e 1976b).

O intervalo de confiança para a temperatura isocinética é dado por:

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{\left(m-2, \frac{\alpha}{2}\right)} \sqrt{V_{ar}(T_B)} \quad (3.19)$$

As variáveis \hat{T}_B e $V_{ar}(T_B)$ são definidas pelas equações 3.20 e 3.21, respectivamente.

$$\hat{T}_B = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{H})(\Delta S - \Delta \bar{S})}{\sum(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (3.20)$$

$$V_{ar}(T_B) = \frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{G}_B - \hat{T}_B \Delta S)^2}{(m-2)(\Delta S - \Delta \bar{S})^2} \quad (3.21)$$

Em que: m – número de pares de dados de entalpia e entropia; $\Delta \bar{H}$ - entalpia média (kJ.kg^{-1}); $\Delta \bar{S}$ - entropia média ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

A compensação linear entalpia-entropia é verificada apenas se $T_B \neq T_{hm}$. Caso T_{hm} esteja dentro do intervalo calculado para T_B considera-se que houve propagação de erro experimental. Se $T_B > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, enquanto em caso contrário, ($T_B < T_{hm}$), o processo é controlado pela entropia (GABAS, 2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Modelagem matemática da sorção de água dos grãos de arroz em casca

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 estão apresentadas as estimativas dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de arroz em casca, obtidos, respectivamente, por dessorção e adsorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar, com seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão da estimativa (SDE), erro médio relativo (MRE), e análise da distribuição dos resíduos.

Tabela 4. 1. Estimativas dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico dos grãos de arroz em casca, obtidos por dessorção

Modelo	Parâmetros	R^2 (%)	SDE (decimal)	MRE (%)	Distribuição dos resíduos
Henderson Modificado	a = 0,00005 b = 59,29579 c = 2,01760	99,08	0,74	8,07	Aleatório
Halsey Modificado	a = 4,978758 b = 0,011060 c = 2,044422	97,43	1,19	13,65	Tendencioso
Oswin Modificado	a = 14,25468 b = -0,06960 c = 2,84464	98,80	0,84	8,89	Aleatório
Copace	a = 1,839119 b = 0,005876 c = 1,639578	98,14	1,04	11,45	Tendencioso
Sigma- Copace	a = 1,032387 b = 0,005735 c = 0,959289	96,86	1,35	15,65	Tendencioso
Chung Pfof	a = 37,41332 b = 6,23300 c = 49,64200	99,60	0,49	5,16	Aleatório
Smith	a = 7,669984 b = 0,080895 c = 9,388660	98,34	0,99	11,45	Tendencioso
Harkins-Jura	a = 2,965899 b = 0,005945 c = 0,620576	98,92	0,80	8,69	Aleatório

Tabela 4.2. Estimativas dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico dos grãos de arroz em casca, obtidos por adsorção

Modelo	Parâmetros	R ² (%)	SDE (decimal)	MRE (%)	Distribuição dos resíduos
Henderson Modificado	a = 0,00008 b = 62,29053 c = 1,87538	99,11	0,70	9,59	Aleatório
Halsey Modificado	a = 4,478713 b = 0,010657 c = 1,915281	97,81	1,11	14,78	Tendencioso
Oswin Modificado	a = 13,11786 b = -0,06562 c = 2,65584	98,96	0,76	9,88	Aleatório
Copace	a = 1,700181 b = 0,006091 c = 1,754145	98,45	0,93	12,22	Tendencioso
Sigma- Copace	a = 0,841173 b = 0,005930 c = 1,024176	97,35	1,21	16,84	Tendencioso
Chung Pfof	a = 35,93673 b = 6,08728 c = 50,48329	99,64	0,45	5,99	Aleatório
Smith	a = 6,747202 b = 0,077581 c = 9,217345	98,80	0,82	11,25	Tendencioso
Harkins-Jura	a = 2,809354 b = 0,006131 c = 0,531248	99,02	0,74	9,82	Aleatório

O coeficiente de determinação (R²) é baseado no número de parâmetros do modelo, sendo um critério que define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais. Tem importante utilidade quando se compara modelos com número diferente de coeficientes embutidos (VILLA-VÉLEZ *et al.*, 2012; CANO-HIGUITA *et al.*, 2015).

Analisando as Tabelas 4.1 e 4.2, observa-se que todos os modelos matemáticos testados apresentaram elevados valores do coeficiente de determinação, fato que, de acordo com Madamba *et al.* (1996b) e Kashaninejad *et al.* (2007), indicam uma representação satisfatória destes modelos ao fenômeno em estudo. Todavia, o coeficiente de

determinação deve ser utilizado apenas como índice auxiliar e não como critério de avaliação de modelos não lineares (AVIARA *et al.*, 2004; KASHANINEJAD *et al.*, 2007; CUNNINGHAM *et al.*, 2007; BOTELHO *et al.*, 2010). Para uma análise mais detalhada, foram utilizados outros parâmetros estatísticos para respaldar a seleção do melhor modelo.

Diversos autores argumentam que um modelo se adequa bem aos dados se o valor do erro médio relativo (MRE) for menor que 10% (HENAO *et al.*, 2009; ROSA *et al.*, 2010; CORRÊA *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2015). Segundo Kashaninejad *et al.* (2007), os valores do erro médio relativo indicam desvio dos valores observados, em relação à curva estimada pelo modelo. Desta forma, verifica-se que os modelos de Henderson Modificado, Oswin Modificado, Chung Pfof e Harkins-Jura apresentaram valores satisfatórios de MRE (abaixo de 10%). Entretanto, constata-se que, dentre os modelos citados, o modelo de Chung Pfof foi o que apresentou as menores magnitudes de MRE, em ambos os processos de sorção.

Além dos valores do coeficiente de determinação (R^2) e do erro médio relativo (MRE), também foram calculados os valores do desvio padrão da estimativa (SDE). De acordo com Draper & Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do desvio padrão da estimativa. Assim, quanto menor for o valor desta variável, melhor será o ajuste do modelo aos dados observados. Observou-se, que o modelo de Chung Pfof apresentou as menores magnitudes de SDE, dentre os modelos testados.

De modo a assegurar que o modelo selecionado esteja apto a descrever o fenômeno, é indicado que seja realizada a análise de dispersão dos resíduos para os diversos modelos testados. Para Corrêa *et al.* (2014), o modelo escolhido deve apresentar os valores residuais próximos da faixa horizontal, em torno de zero, e não formar figuras definidas ou geométricas, não indicando tendenciosidade dos resultados. Se exibir distribuição tendenciosa, apresentando regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real, ou tendendo a se acumular fora do eixo, o modelo é considerado inadequado para representar o fenômeno em estudo. De modo a ratificar a adequabilidade dos modelos utilizados no trabalho, a distribuição dos resíduos deve ser avaliada, conforme mostra as Figuras 4.1 e 4.2.

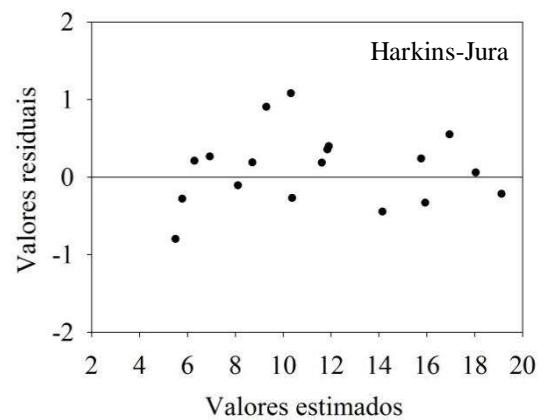
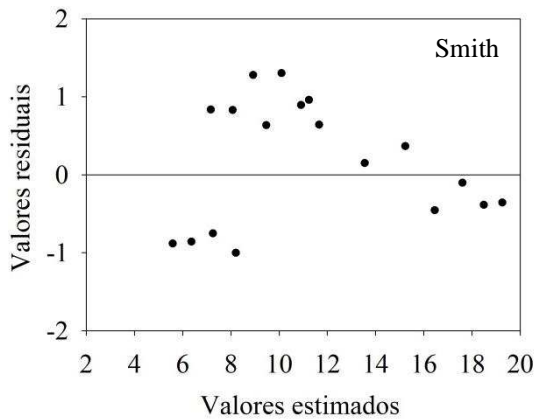
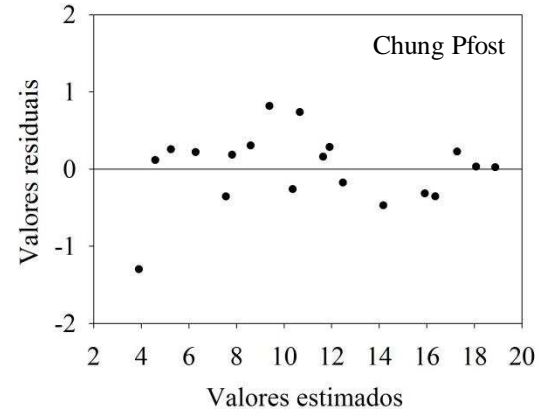
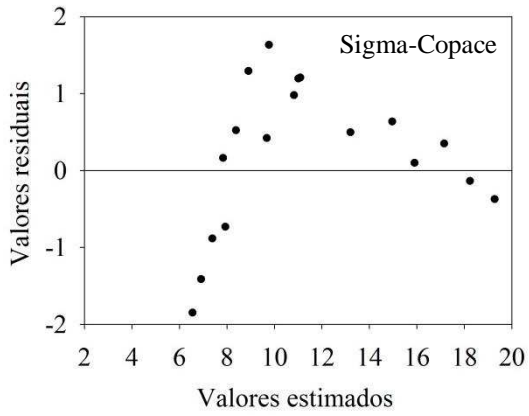
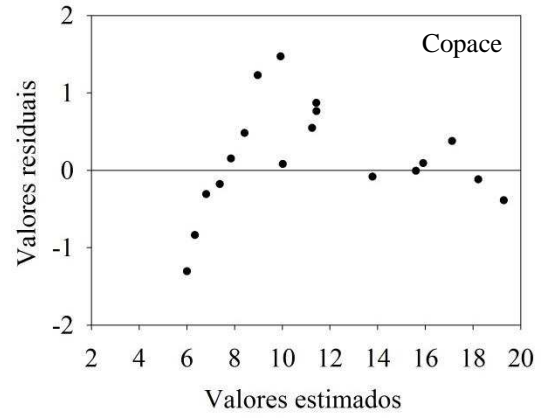
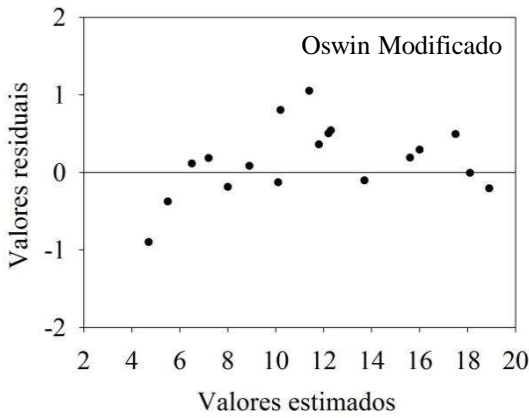
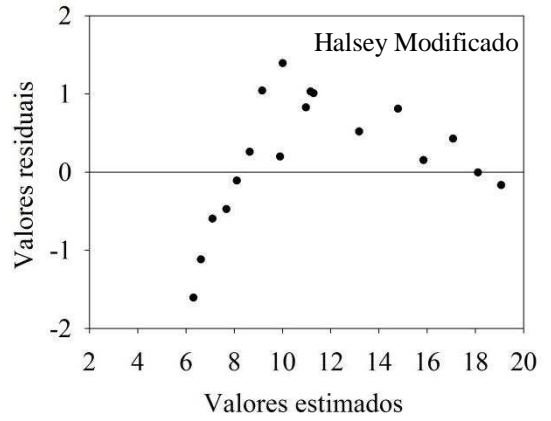
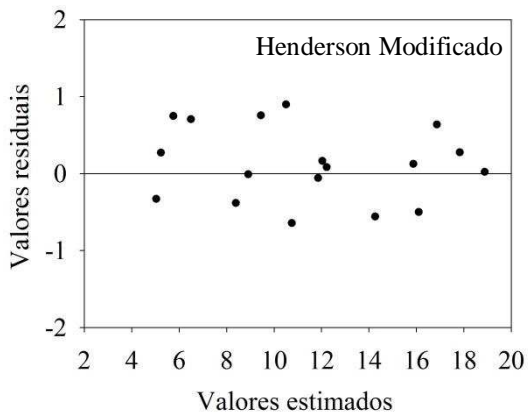


Figura 4.1. Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de desorção dos grãos de arroz em casca

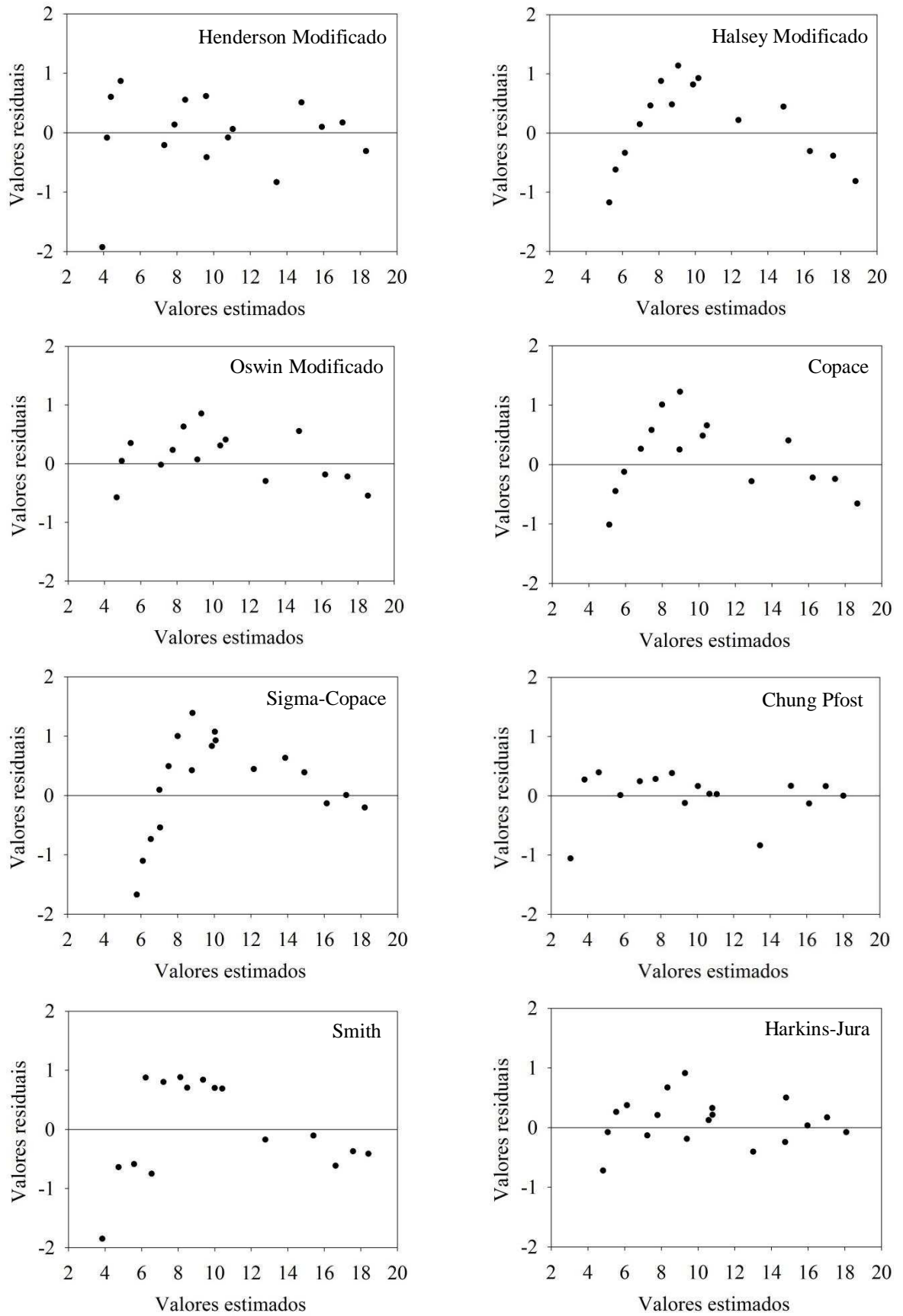


Figura 4.2. Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção dos grãos de arroz em casca

A análise da dispersão dos resíduos provenientes dos modelos testados revelou que apenas os modelos de Henderson Modificado, Oswin Modificado, Chung Pfof e Harkins-Jura não apresentaram tendência na distribuição de seus resíduos, sendo aleatoriamente distribuído, com resíduos de valores positivos e negativos.

Desta forma, analisando os instrumentos estatísticos utilizados neste estudo, observa-se que o modelo de Chung Pfof foi o que, em geral, melhor representou os dados experimentais, exibindo coeficientes de determinação de 99,60 e 99,64 %; desvio padrão da estimativa de 0,49 e 0,45; erro médio relativo de 5,16 e 5,99 %, e distribuição aleatória dos resíduos, para dessorção e adsorção, respectivamente; sendo o modelo escolhido para representar a higroscopicidade dos grãos de arroz em casca.

Segundo Ulmann *et al.* (2016), o modelo de Chung Pfof vem sendo utilizado tradicionalmente para produtos amiláceos, sendo o modelo selecionado em seu trabalho para representar a higroscopicidade de sementes de sorgo-sacarino. Este modelo também se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico de sementes de quiabo (GONELI *et al.*, 2010), sementes de caju-de-árvore-de-cerrado (CAETANO *et al.*, 2012), sementes de trigo (LI, 2012), sementes de algodão (OLIVEIRA *et al.*, 2013) e sementes de beterraba (CORRÊA *et al.*, 2016).

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores da temperatura e umidade relativa utilizadas no trabalho, assim como os valores experimentais do teor de água de equilíbrio higroscópico obtidos para dessorção e adsorção para os grãos de arroz em casca, além das magnitudes da histerese.

Tabela 4.3. Valores experimentais do teor de água de equilíbrio higroscópico para dessorção, adsorção e histerese dos grãos de arroz em casca

Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	Ue dessorção (% b.s.)	Ue adsorção (% b.s.)	Histerese (% b.s.)
10	13,30	7,20	6,50	0,700
	40,00	12,30	11,00	1,300
	59,00	15,60	14,50	1,100
	81,00	21,50	20,60	0,900
20	12,00	6,50	5,80	0,700
	35,00	11,40	10,20	1,200
	55,00	13,70	12,60	1,100
	75,50	18,90	18,00	0,900
30	11,20	5,50	5,00	0,500
	32,40	10,20	9,00	1,200
	47,20	12,20	11,10	1,100
	75,60	18,10	17,20	0,900
40	11,50	4,70	4,10	0,600
	32,10	8,90	8,00	0,900
	49,80	11,80	10,70	1,100
	75,40	17,50	16,60	0,900
50	11,40	2,60	2,00	0,600
	31,40	8,00	7,10	0,900
	46,30	10,10	9,20	0,900
	74,50	16,00	15,30	0,700

Em que: Ue dessorção – teor de água de equilíbrio na dessorção, % b.s.; Ue adsorção – teor de água de equilíbrio na adsorção, % b.s.

No apêndice encontram-se os teores de água de equilíbrio (% b.u.) dos grãos de arroz em casca, estimadas pelo modelo de Chung Pfof, para diferentes condições de temperatura (°C) e umidade relativa (%).

Nas Figuras 4.3 e 4.4, são apresentados os resultados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, obtidos por dessorção e adsorção, respectivamente, bem como suas isotermas determinadas pelo modelo de Chung Pfof.

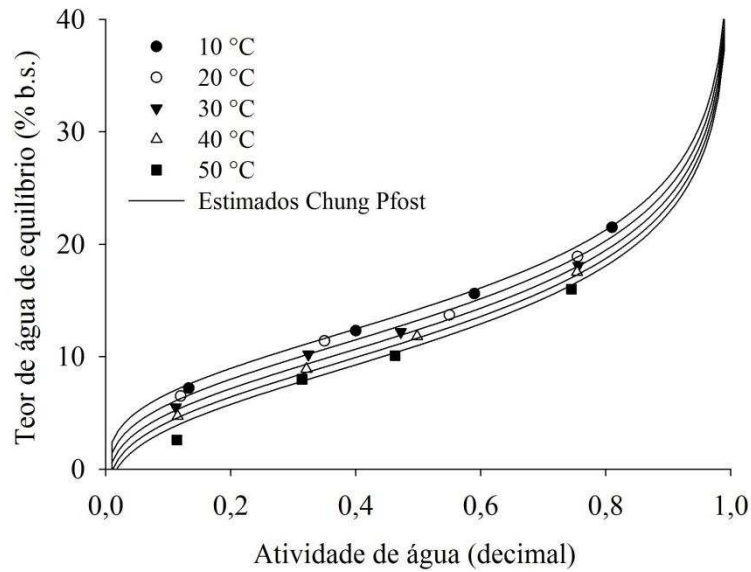


Figura 4.3. Valores observados e estimados, pelo modelo de Chung Pfof, do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, obtidos por desorção

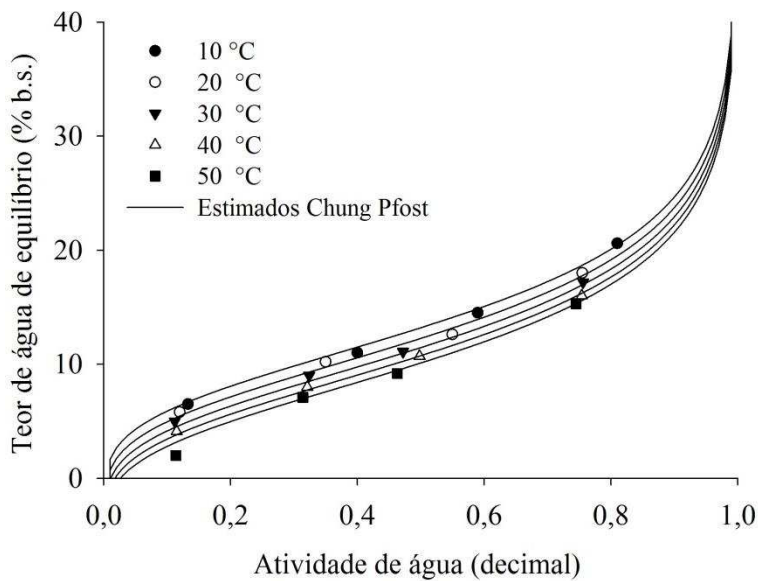


Figura 4.4. Valores observados e estimados, pelo modelo de Chung Pfof, do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca, obtidos por adsorção

Analisando as Figuras 4.3 e 4.4, verifica-se adequada correspondência entre os dados estimados pelo modelo escolhido e os observados experimentalmente, para todas as temperaturas estudadas. Além disso, observa-se influência da temperatura sobre as isotermas de desorção e adsorção dos grãos de arroz em casca, uma vez que, com o aumento da temperatura, para um valor constante de atividade de água, ocorre redução do

teor de água de equilíbrio. Segundo Mazza & LeMaguer (1980), esta tendência se deve à redução no número de locais de sorção ativos para a ligação da água, como resultado de mudanças físicas e químicas no produto induzidas pela temperatura.

Palipane & Driscoll (1992) e Hossain *et al.* (2001) argumentam que com o aumento da temperatura, aumenta-se o grau de desordem molecular da água presente na superfície do adsorvente, tornando-a instável e facilitando a quebra das ligações intermoleculares entre as moléculas de água e os sítios de sorção, permitindo a vaporização da água e, conseqüentemente, a diminuição do teor de água de equilíbrio.

Assim, a partir do conhecimento específico da higroscopicidade dos grãos de arroz em casca, pode-se manejar adequadamente o produto visando à manutenção do seu teor de água nos níveis recomendados para um armazenamento seguro, considerando dados de temperatura e umidade relativa do ambiente de armazenagem, com vista a reduzir perdas resultantes de pragas, fungos ou reações que afetam diretamente a qualidade dos grãos de arroz.

As isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca (Figura 4.3 e 4.4) exibiram um formato sigmoidal, característico de curva do tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC (1985). De acordo com Labuza & Altunakar (2007), o formato das isotermas do tipo II é causada por efeitos sinérgicos da lei de Raoult, efeitos capilares e interações de umidade na superfície do material.

4.2. Avaliação da histerese

Quando se compara as isotermas geradas, para todas as condições do ar utilizadas, os valores do teor de água de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção foram sempre maiores que aqueles obtidos por adsorção, em todas as temperaturas avaliadas, evidenciando o fenômeno de histerese (Figura 4.5).

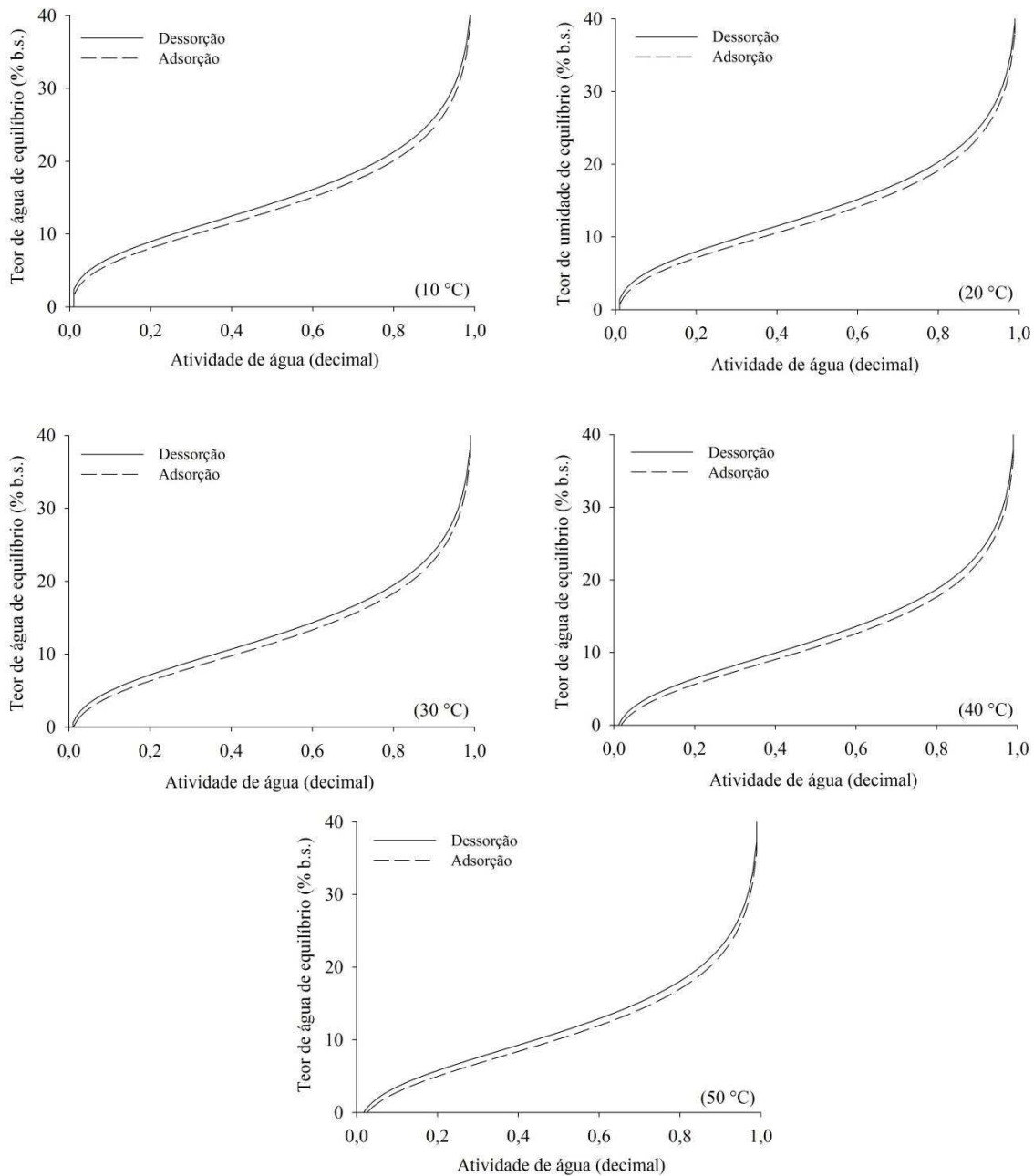


Figura 4.5. Valores estimados das isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca, para todas as temperaturas avaliadas, evidenciando o fenômeno de histerese

Uma das teorias mais aceitas para explicar o fenômeno da histerese sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção da estrutura molecular do material estão quase todos completos com água. Após a secagem, os locais de sorção disponíveis vão se reduzindo junto com a contração do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura (MOHSENIN, 1986).

Segundo Lahsasni *et al.* (2004), durante a adsorção, o capilar dos poros dos grãos começa a preencher, em consequência do aumento da umidade relativa. Quando a pressão parcial de vapor de água do ar se torna mais alta do que a pressão do vapor no capilar, a água move-se para o interior do poro. Na dessorção, o poro encontra-se inicialmente saturado. A difusão da água, do centro para a periferia do grão, ocorre somente quando a pressão parcial de vapor do ar circundante é menor que a pressão do vapor dentro do capilar.

Na Figura 4.6 é possível observar o efeito da temperatura e da atividade de água na variação da histerese (teor de água de equilíbrio da dessorção menos o teor de água de equilíbrio da adsorção) dos grãos de arroz em casca.

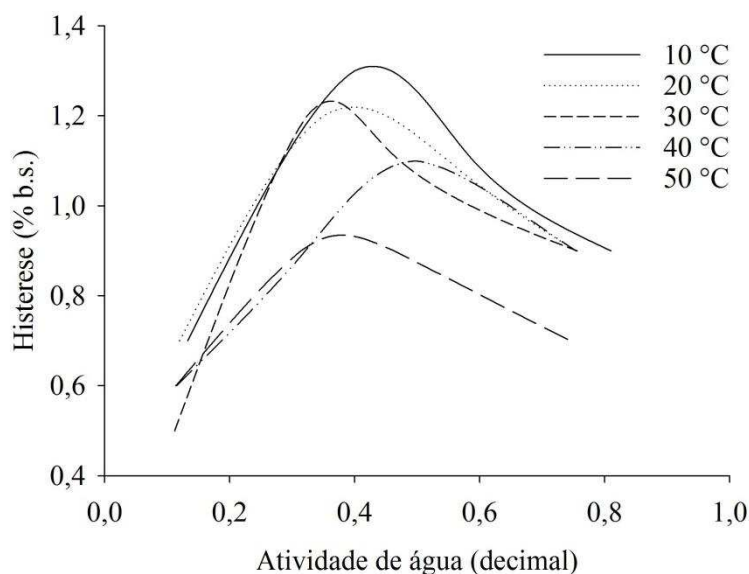


Figura 4.6. Efeito da temperatura e da atividade de água na variação da histerese dos grãos de arroz em casca

Neste estudo, o fenômeno de histerese é observado em toda a faixa de atividade de água, sendo mais expressivo no intervalo entre 0,32 e 0,59, para todas as temperaturas avaliadas, conforme pode ser verificado na Tabela 4.3 e na Figura 4.6.

Analisando a Figura 4.6, nota-se que a magnitude da histerese diminui à medida que a temperatura aumenta, conforme verificado por diversos autores (YAN *et al.*, 2008; BEJAR *et al.*, 2012; CORRÊA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2015; CAMPOS *et al.*, 2016; GONELI *et al.*, 2016b). Entretanto, os valores da histerese na temperatura de 30 °C foram superiores à histerese na temperatura de 20 °C, no intervalo de água entre 0,3 e 0,4. Resultados semelhantes foram encontrados por Dalgiç *et al.* (2012), estudando as isotermas de sorção e as propriedades termodinâmicas de folhas de menta nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Tais autores verificaram que o valor da histerese na temperatura de 25 °C foi inferior quando comparado com a histerese na temperatura de 35 °C.

Este comportamento pode ser atribuído às características físico-químicas da casca do arroz, composta por 50% de celulose, 30% de lignina, 20% de sílica e 4% de componentes orgânicos, como óleos e proteínas (ANGEL *et al.*, 2009). Por ser altamente silicosa, a casca do arroz possui boa resistência mecânica e rigidez (BEZERRA *et al.*, 2011), o que pode dificultar a absorção de água pelas camadas internas do grão, em determinada temperatura.

Caurie (2007) relacionou o fenômeno da histerese com as propriedades mecânicas dos grãos, argumentando que a formação de microfissuras na matriz porosa é devido à relaxação das forças coesivas e de estresse durante a adsorção de água. Segundo o autor, essas microfissuras expõem sítios de sorção adicionais que podem adsorver umidade de acordo com suas energias superficiais.

As propriedades mecânicas decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem da temperatura, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos. Portanto, considerando a necessidade de melhorias tecnológicas no processamento pós-colheita, objetivando produtos de maior qualidade, estende-se a necessidade de estudos referentes às propriedades mecânicas dos grãos de arroz em casca, de forma a verificar se a estrutura da casca do arroz interfere na sorção de água dos grãos.

4.3. Propriedades termodinâmicas

Através do modelo de Chung Pfost, foram obtidos os valores de atividade de água para dessorção (Tabela 4.4) e para adsorção (Tabela 4.5), por meio das Equações 4.1 e 4.2, respectivamente:

$$U_e = 37,41336^{**} - 6,23300^{**} \ln \left[- (T + 49,64237^{**}) \ln(a_w) \right] \quad (4.1)$$

$$U_e = 35,93677^{**} - 6,08728^{**} \ln \left[- (T + 50,48370^{**}) \ln(a_w) \right] \quad (4.2)$$

** Significativo a 5% de probabilidade pelo teste “t”.

Em que: U_e – teor de água de equilíbrio, % b.s.; a_w - atividade de água, decimal e T - temperatura, °C.

Tais dados de atividade de água foram posteriormente utilizados na determinação dos valores da entalpia diferencial e entropia diferencial de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca.

Tabela 4.4. Valores de atividade de água (decimal) para dessorção, estimados pelo modelo de Chung Pfof, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca

Ue (% b.s.)	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
2,60	0,0115	0,0218	0,0352	0,0512	0,0689
4,70	0,0412	0,0651	0,0917	0,1197	0,1482
5,50	0,0605	0,0905	0,1223	0,1546	0,1865
6,50	0,0916	0,1292	0,1670	0,2039	0,2392
7,20	0,1181	0,1605	0,2020	0,2414	0,2784
8,00	0,1528	0,2001	0,2449	0,2865	0,3248
8,90	0,1967	0,2484	0,2959	0,3389	0,3778
10,10	0,2615	0,3170	0,3662	0,4096	0,4480
10,20	0,2671	0,3229	0,3721	0,4155	0,4538
11,40	0,3366	0,3936	0,4425	0,4846	0,5211
11,80	0,3602	0,4171	0,4655	0,5069	0,5427
12,20	0,3838	0,4404	0,4881	0,5288	0,5637
12,30	0,3897	0,4461	0,4937	0,5342	0,5689
13,70	0,4710	0,5248	0,5690	0,6060	0,6372
15,60	0,5740	0,6217	0,6599	0,6912	0,7173
16,60	0,5942	0,6403	0,6772	0,7073	0,7323
17,50	0,6642	0,7044	0,7361	0,7617	0,7828
18,10	0,6896	0,7274	0,7571	0,7809	0,8005
18,90	0,7212	0,7558	0,7829	0,8045	0,8223
21,50	0,8062	0,8315	0,8510	0,8665	0,8790

Em que: Ue – teor de água de equilíbrio, % b.s.

Tabela 4.5. Valores de atividade de água (decimal) para adsorção, estimados pelo modelo de Chung Pfof, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio de grãos de arroz em casca

Ue (% b.s.)	Temperatura (°C)				
	10	20	30	40	50
2,00	0,0128	0,0237	0,0377	0,0542	0,0724
4,10	0,0247	0,0418	0,0620	0,0843	0,1078
5,00	0,0433	0,0676	0,0945	0,1226	0,1511
5,80	0,0697	0,1017	0,1351	0,1685	0,2012
6,50	0,1043	0,1437	0,1829	0,2207	0,2565
7,10	0,1469	0,1928	0,2366	0,2775	0,3152
8,00	0,1964	0,2475	0,2943	0,3369	0,3755
9,00	0,2514	0,3058	0,3543	0,3973	0,4355
9,20	0,3098	0,3659	0,4146	0,4569	0,4940
10,20	0,3700	0,4261	0,4737	0,5145	0,5497
10,70	0,4302	0,4849	0,5305	0,5690	0,6018
11,00	0,4888	0,5411	0,5840	0,6197	0,6500
11,10	0,5448	0,5938	0,6336	0,6663	0,6938
12,60	0,5973	0,6426	0,6789	0,7086	0,7333
14,50	0,6458	0,6871	0,7199	0,7466	0,7686
15,30	0,6900	0,7273	0,7567	0,7804	0,7999
16,60	0,7299	0,7633	0,7893	0,8102	0,8274
17,20	0,7656	0,7952	0,8181	0,8365	0,8515
18,00	0,7972	0,8232	0,8434	0,8594	0,8725
20,60	0,8250	0,8479	0,8654	0,8794	0,8907

Em que: Ue – teor de água de equilíbrio, % b.s.

Como esperado, com o aumento do teor de água de equilíbrio, houve acréscimo da atividade de água, sendo o mesmo efeito observado com o aumento da temperatura, para ambos os processos (dessorção e adsorção) (Tabelas 4.3 e 4.4). Resultados semelhantes foram encontrados por Alexandre *et al.* (2007) para pó de pitanga, nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50 °C; por Oliveira *et al.* (2011) para amêndoas de cacau, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C; e por Oliveira *et al.* (2013) para grãos de milho, nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C.

4.3.1. Calor isostérico integral

Os valores observados e estimados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção em função do teor de água de equilíbrio estão apresentados na Figura 4.7. Para

determinar o calor isostérico integral de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca (Q_{st}), foi adicionado, aos valores do calor isostérico líquido ou entalpia diferencial (Δh_{st}), o valor do calor latente de vaporização da água livre (L) calculado para temperatura de 30 °C, que é a temperatura média utilizada neste trabalho, resultando em um valor de 2406,60 kJ kg^{-1} .

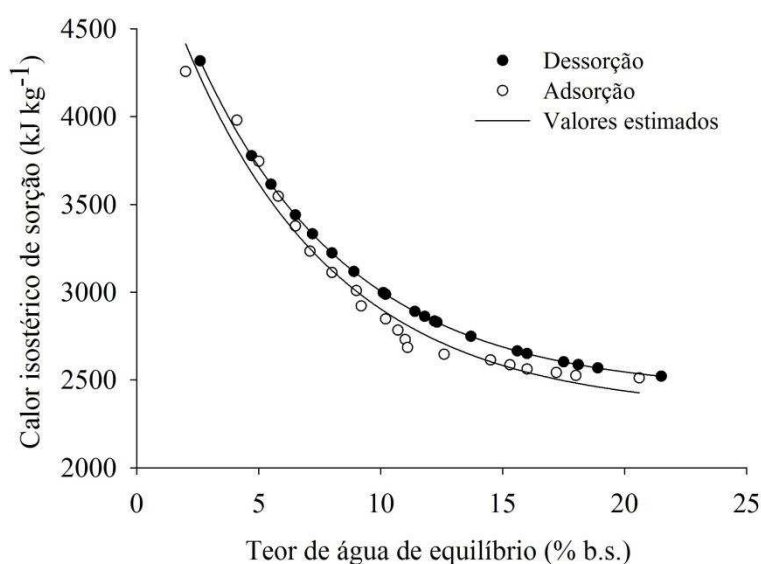


Figura 4.7. Valores observados e estimados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca

Na Figura 4.7, observa-se que, o calor isostérico integral de dessorção e adsorção aumentaram exponencialmente com a redução do teor de água de equilíbrio, sendo mais expressivos para teores de água abaixo de 10% (b.s.). As mesmas observações foram feitas por Al-Muhtaseb *et al.* (2004) em amido de batata; Togrul & Arslan (2006) em grãos de arroz; Ascheri *et al.* (2007) em farinhas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz; Gabas *et al.* (2007) em polpa de abacaxi; Moraes *et al.* (2008) em maçãs *fuji* e *garlic*; Oliveira *et al.* (2009) em uma espécie de microalga; Ascheri *et al.* (2009) em amido extraído dos rizomas do lírio-do-brejo e Ascheri & Bastos (2015) em cultivares de arroz vermelho.

O elevado valor do calor isostérico integral de sorção para baixos valores de teor de água pode ser explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície adsorvente de um determinado produto. Em estágios iniciais de sorção, existem sítios polares de sorção altamente ativos, de elevada energia de interação, na superfície adsorvente, que são cobertos com moléculas de água, formando uma camada

monomolecular (AL-MUHTASEB *et al.*, 2004). À medida que as moléculas de água vão se ligando quimicamente aos locais de sorção altamente ativos, a sorção passa a ocorrer em locais menos ativos (elevados teores de água), com menor energia de interação e, conseqüentemente, menor calor isostérico de sorção (WANG & BRENAN, 1991).

Na Figura 4.7 também é possível observar que, para um mesmo teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}) são maiores que os valores do calor isostérico de adsorção, indicando maior requerimento de energia no processo de dessorção em comparação ao de adsorção (KAYMAK-ERTEKIN & GEDIK, 2004). Esses resultados se assemelham aos encontrados por Bonner & Kenney (2013), estudando as isotermas de sorção de sementes de sorgo; Veja-Gálvez *et al.* (2014), trabalhando com as isotermas de sorção de frutos de groselha e Corrêa *et al.* (2017), analisando o fenômeno de sorção de água em grãos de feijão danificados. Os maiores valores do calor isostérico de dessorção indicam que, durante a dessorção, existem mais sítios polares ou locais de sorção na superfície adsorvente do produto em comparação com o processo de adsorção (MCMINN & MAGEE, 2003).

Os valores do calor isostérico integral de dessorção e adsorção são maiores que o calor latente de vaporização da água no produto ($2430,5 \text{ kJ kg}^{-1}$) (Figura 4.7), indicando que a força de ligação das moléculas de água aos sítios ativos presentes na matéria seca dos grãos é maior que as ligações entre as próprias moléculas de água. Isso ocorre pelo fato de a energia de ligação entre as moléculas de água e os sítios de sorção ser maior que a energia de ligação das moléculas de água entre si na fase líquida (MASUZAWA & STERLING, 1968).

Os valores do calor isostérico integral de dessorção variaram de 4316,99 a 2521,44 kJ kg^{-1} para uma faixa de teor de água de 2,6 a 21,5 % (b.s.), enquanto os valores do calor isostérico integral de adsorção na faixa de teor de água de 2,0 a 20,6% (b.s.), variaram de 4256,53 a 2511,03 kJ kg^{-1} .

Na Tabela 4.6 são apresentados as equações ajustadas aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.). Observa-se que a equação utilizada se mostrou satisfatória para descrever o fenômeno, apresentando elevado coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.6. Equações ajustadas aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Processo	Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	$Q_{st} = 2862,9475^{**} \exp(-0,1604^{**} U_e) + 2430,4954^{**}$	99,97
Adsorção	$Q_{st} = 2881,5950^{**} \exp(-0,1596^{**} U_e) + 2319,9466^{**}$	98,80

**Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

4.3.2. Entropia diferencial

A Figura 4.8 mostra os valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção (ΔS), em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).

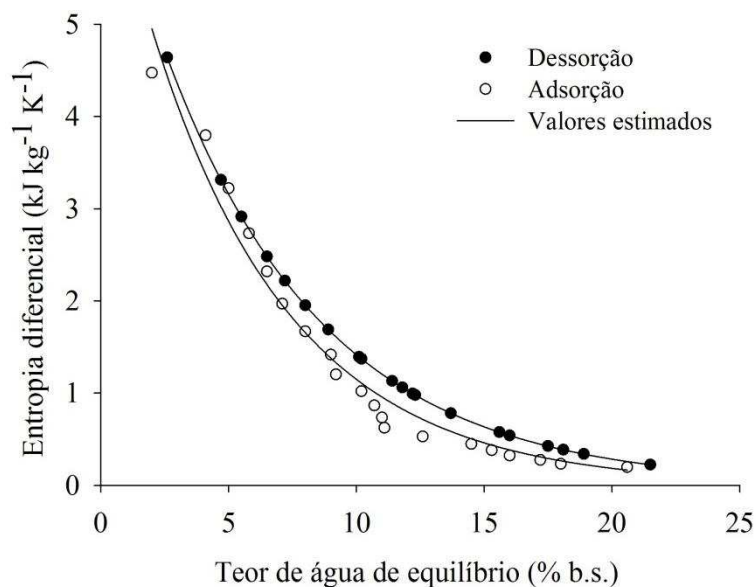


Figura 4.8. Valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca

De acordo com a Figura 4.8, observa-se que, a entropia diferencial teve uma variação semelhante ao calor isostérico integral de sorção em relação à variação do teor de água. Tal comportamento era esperado, uma vez que a geração de entropia está condicionada à transferência de calor entre dois sistemas, sendo sua magnitude sempre proporcional ao calor transferido para uma mesma temperatura. Desta forma, como o calor transferido na dessorção é maior que na adsorção, suas magnitudes serão sempre maiores.

Em trabalhos que aplicam essa teoria, este fenômeno é observado por vários pesquisadores, avaliando propriedades termodinâmicas na dessorção e adsorção de diferentes produtos, tais como sementes de sésamo (KAYA & KAHYAOGU, 2006), sementes de quiabo (GONELI *et al.*, 2010), sementes de pinhão-manso (OLIVEIRA *et al.*, 2014) e sementes de nabo forrageiro (SOUZA *et al.*, 2015).

Considerando que a entropia revela o grau de desordem de um sistema termodinâmico, as mudanças no valor da entropia diferencial dos grãos de arroz em casca se dão de acordo com a quantidade de água que é adsorvida; a magnitude dessa mudança varia com a pressão de vapor de água na sorção da água. Na Figura 4.8 observa-se que quanto maior é a quantidade de água adsorvida pelo arroz em casca, menor é o valor de ΔS e esse valor tende a zero quando todos os sítios de adsorção na monocamada e nas camadas sucessivas do arroz em casca são preenchidos por moléculas de água (BASTOS, 2009).

De acordo com Al-Muhtaseb *et al.* (2004), a entropia diferencial de um alimento é proporcional ao número de sítios de adsorção disponíveis em um determinado nível de energia e conforme ocorre a adsorção por parte do produto, os sítios ativos vão sendo ocupados pelas moléculas de água, sendo que as entropias associadas aos sítios que ainda estão livres tornam-se cada vez menor. Aviara *et al.* (2004) mencionaram que para baixos valores de teor de água, 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 do teor de água de equilíbrio do produto.

Na Figura 4.8, observa-se que a magnitude dos valores de entropia diferencial no processo de dessorção foi maior do que no processo de adsorção. A entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível específico de energia (MADAMBA *et al.*, 1996b), indicando o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Dessa forma, os resultados encontrados neste trabalho indicam que as moléculas de água possuem maior mobilidade durante a dessorção do que na adsorção. Tais resultados concordam com aqueles encontrados por Goneli *et al.* (2016a), estudando as propriedades termodinâmicas da sorção de água de grãos de mamona.

Ainda analisando a Figura 4.8, percebe-se que, para teores de água elevados, ocorre redução nos valores de entropia diferencial, com tendência a se estabilizarem, pois seus sítios ativos tendem a saturar (BOTELHO, 2012). Nessa condição, tanto na adsorção, quanto na dessorção, a entropia diferencial tende, como esperado, a atingir magnitudes observadas para a água pura.

Os valores da entropia diferencial de dessorção variaram de 4,64 a 0,22 kJ kg⁻¹ K⁻¹ para uma faixa de teor de água de 2,6 a 21,5 % (b.s.), enquanto os valores da entropia diferencial de adsorção na faixa de teor de água de 2,0 a 20,6% (b.s.), variaram de 4,47 a 0,20 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

As equações ajustadas aos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção (ΔS), em kJ kg⁻¹ K⁻¹, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) referentes à Figura 4.8 estão apresentadas na Tabela 4.7. Observa-se que as equações também ajustaram-se adequadamente para descrever o fenômeno, apresentando elevado coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.7. Equações ajustadas aos valores observados da entropia diferencial de dessorção e adsorção (ΔS), em kJ kg⁻¹ K⁻¹, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Processo	Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	$\Delta S = 7,0405 \exp(-0,1604 U_e)$	99,99
Adsorção	$\Delta S = 7,1316 \exp(-0,1826 U_e)$	98,59

**Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

4.3.3. Energia livre de Gibbs

Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentados os valores observados e estimados da energia livre de Gibbs (kJ kg⁻¹), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) para os grãos de arroz em casca, obtidos por dessorção e adsorção, respectivamente.

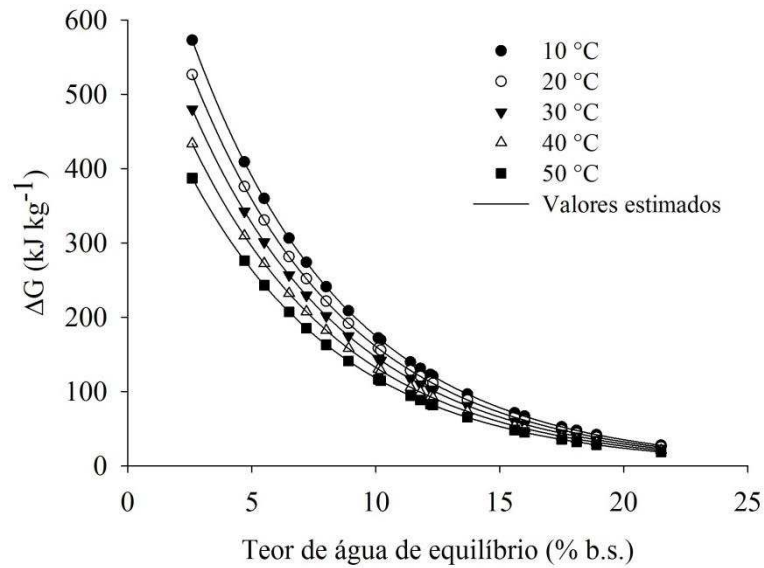


Figura 4.9. Valores observados e estimados da energia livre de Gibbs na dessorção dos grãos de arroz em casca

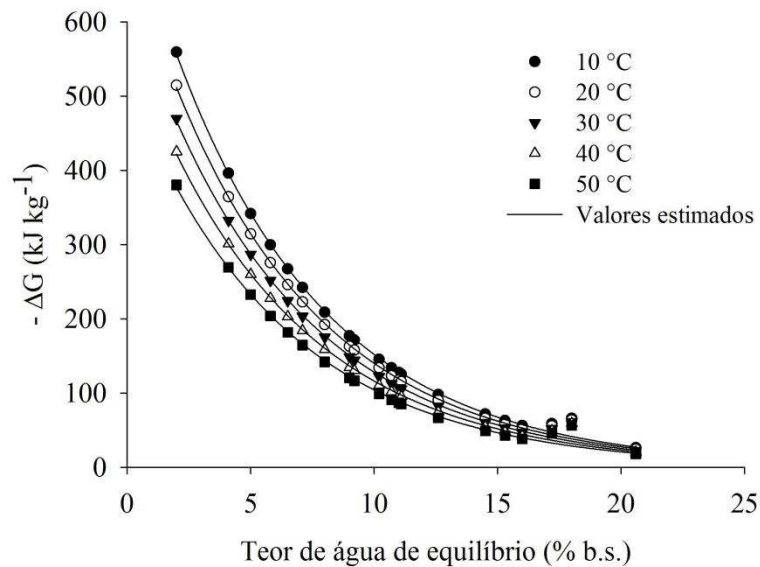


Figura 4.10. Valores observados e estimados da energia livre de Gibbs na adsorção dos grãos de arroz em casca

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

Analisando as Figuras 4.9 e 4.10, verifica-se que os valores da energia livre de Gibbs foram positivos para dessorção e negativos para adsorção, indicando que o processo

de dessorção é endotérmico; enquanto que a adsorção é exotérmica. Esses comportamentos são esperados, uma vez que a adsorção é espontânea: as amostras de arroz em casca encontram-se inicialmente com menor umidade relativa de equilíbrio, sendo posteriormente submetidas a uma maior umidade relativa, no armazenamento, até que o equilíbrio seja atingido. No caso da dessorção, o processo é caracterizado por ser não espontâneo, ou seja, as amostras de arroz em casca encontram-se inicialmente com maior umidade relativa de equilíbrio, porém são submetidas a uma menor umidade relativa, até que o equilíbrio seja alcançado.

É possível notar pelas Figuras 4.9 e 4.10 que a energia livre de Gibbs diminuiu com o incremento da temperatura, em ambos os processos, ocorrência esta devido ao maior grau de excitação das moléculas que compõem o produto, acelerando as trocas de massa e, por conseguinte, tornando o processo mais rápido. Este comportamento também foi observado por Kallemullah & Kailappan (2007), Oliveira *et al.* (2014), Souza *et al.* (2015) e Costa *et al.* (2016). Entretanto, a influência da temperatura em altos valores de teor de água se torna irrelevante, já que os locais de sorção nestes teores já estão disponíveis (GONELI *et al.*, 2013).

As equações ajustadas da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}), em função do teor de água no equilíbrio (% b.s.) para as diferentes temperaturas, estão apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9, para dessorção e adsorção, respectivamente. Verifica-se que as equações apresentaram valores satisfatórios do coeficiente de determinação, indicando que houve boa correspondência entre os dados observados e estimados pelas equações propostas.

Tabela 4.8. Equações de regressão ajustadas aos valores experimentais da energia livre de Gibbs (ΔG) para dessorção dos grãos de arroz em casca, nas diferentes temperaturas, em função do teor de água de equilíbrio (U_e), com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Equação	R^2 (%)
10	$\Delta G = 869,3568 \exp(-0,1604 U_e)$	99,89
20	$\Delta G = 798,9516 \exp(-0,1601 U_e)$	99,76
30	$\Delta G = 728,5464 \exp(-0,1598 U_e)$	99,65
40	$\Delta G = 658,1412 \exp(-0,1594 U_e)$	99,52
50	$\Delta G = 587,7359 \exp(-0,1604 U_e)$	99,41

**Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

Tabela 4.9. Equações de regressão ajustadas aos valores experimentais da energia livre de Gibbs (ΔG) para adsorção dos grãos de arroz em casca, nas diferentes temperaturas, em função do teor de água de equilíbrio (U_e), com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Temperatura (°C)	Equação	R^2 (%)
10	$\Delta G = 769,4663 \exp(-0,1622 U_e)$	99,77
20	$\Delta G = 707,0578 \exp(-0,1619 U_e)$	99,70
30	$\Delta G = 644,6460 \exp(-0,1616 U_e)$	99,62
40	$\Delta G = 582,2298 \exp(-0,1612 U_e)$	99,50
50	$\Delta G = 519,8075 \exp(-0,1607 U_e)$	99,33

**Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

4.3.4. Teoria da compensação entalpia-entropia

Quando um sistema contendo diversos compostos passa por uma transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Isso implica que quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação, fato esse relacionado à entalpia, maior será a redução na liberdade configuracional que caracteriza uma maior ordenação do sistema, sendo essa característica própria da entropia. Dessa forma, essas duas propriedades termodinâmicas apresentam proporcionalidade, conforme sugere a teoria da compensação entalpia-entropia (MARCINKOWSKI, 2006).

Na Figura 4.11, são apresentados os valores da entalpia diferencial em função dos valores da entropia diferencial de sorção, para os processos de dessorção e adsorção. Os valores de entalpia e entropia foram calculados para cada teor de água de equilíbrio obtido experimentalmente.

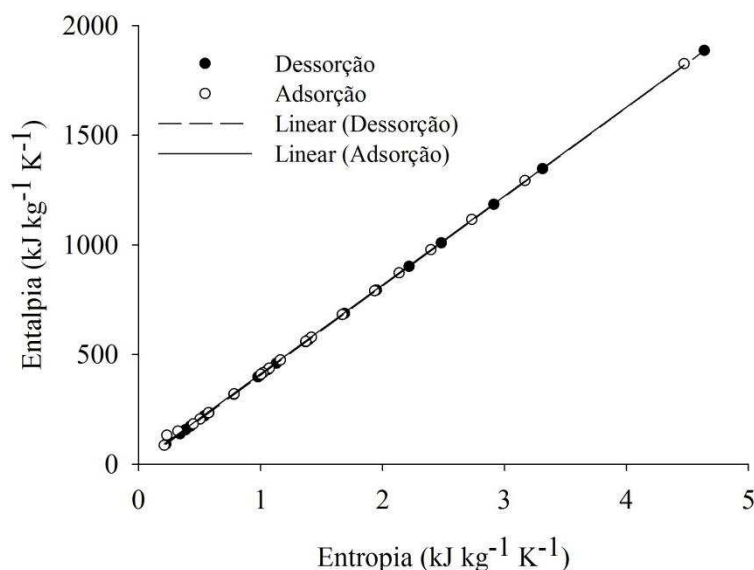


Figura 4.11. Relação entalpia-entropia para dessorção e adsorção da água nos grãos de arroz em casca

Observa-se na Figura 4.11, que foram exibidas relações lineares para os processos de dessorção e adsorção, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 99%. Como existe um alto grau de linearidade entre os valores de entalpia diferencial (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS) de sorção, tanto para dessorção quanto para adsorção, pode-se supor que seja válida a teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética para o fenômeno de sorção da água em grãos de arroz em casca.

A fim de se validar a teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura utilizada para a determinação das isotermas de sorção, de acordo com a Equação 3.18. De acordo com Krug *et al.* (1976a; 1976b), a compensação química linear só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). As temperaturas isocinéticas para os processos de dessorção e adsorção de grãos de arroz em casca foram de 406,50 e 408,19 K, respectivamente. A média harmônica da temperatura calculada foi de 302,50 K, valor significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos acima, confirmando a adequação do fenômeno da teoria isocinética ou compensação entalpia-entropia para a sorção da água nos grãos de arroz em casca.

A temperatura isocinética (T_B), a média harmônica da temperatura (T_{hm}) e a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (ΔG_B), para dessorção e adsorção, foram determinadas por meio de regressão linear, com intervalo de confiança de 95%, apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Parâmetros característicos obtidos pela relação entalpia-entropia

Processo	T_B (K)	T_{hm} (K)	ΔG_B (kJ kg ⁻¹)	R^2 (%)
Dessorção	406,50 ± 0,30	302,50	0,46	99,99
Adsorção	408,19 ± 0,01	302,50	-0,01	99,98

De acordo com Liu & Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela na qual todas as reações em série no produto devem acontecer ao mesmo tempo, ou seja, quando o produto se encontra em equilíbrio termodinâmico. Neste trabalho, os valores da temperatura isocinética foram similares para os processos de dessorção e adsorção, sugerindo que, para os grãos de arroz em casca, as trocas energéticas tendem a acontecer numa mesma proporção em ambos os processos de sorção, quando o produto se encontra em equilíbrio higroscópico com o ar. McMinn *et al.* (2005), no estudo com batata e outras substâncias ricas em amido, concluíram que a microestrutura dos alimentos é estável e não sofre alterações significativas durante a sorção de umidade.

O processo de sorção de água em produtos agrícolas pode ser controlado pela entalpia ou pela entropia. Segundo Leffler (1955), o processo é controlado pela entalpia se $T_B > T_{hm}$, e é controlado pela entropia se $T_B < T_{hm}$. Uma vez que a primeira condição é aceita neste trabalho, o mecanismo de sorção da água em grãos de arroz em casca pode ser considerado como controlado pela entalpia. Esses resultados estão de acordo com diversos pesquisadores, concluindo que o fenômeno da sorção é controlado pela entalpia (TUNÇ & DUMAN, 2007; CLADERA-OLIVEIRA, *et al.*, 2008; MOREIRA *et al.*, 2008; GONELI *et al.*, 2010; THYS *et al.*, 2010; ARORA *et al.*, 2011; GONELI *et al.*, 2013; MARTINEZ-MONTEAGUDO & SALAIS-FIERRO, 2014; NICOLETI *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2015; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Os valores da energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (ΔG_B) observados na Tabela 4.10 foram diferentes para os processos de sorção, sendo 0,46 kJ kg⁻¹ para dessorção e -0,01 kJ kg⁻¹ para adsorção. De acordo com Oliveira (2013), maiores valores absolutos desta propriedade estão relacionadas à maior higroscopicidade do produto. Este desempenho é esperado, uma vez que o teor de água de equilíbrio atingido na dessorção é sempre maior do que na adsorção, sendo necessária uma pressão menor de vapor para se atingir certo teor de água por um processo de dessorção do que por adsorção, evidenciando o fenômeno da histerese.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de temperatura e umidade relativa utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) Baseando-se em parâmetros estatísticos, o modelo de Chung Pfof foi o escolhido para representar a sorção de água em grãos de arroz em casca, pois apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais, quando comparado aos outros modelos testados;
- 2) O teor de água de equilíbrio dos grãos de arroz em casca é diretamente proporcional à umidade relativa e reduz com o aumento da temperatura, para um mesmo valor de atividade de água;
- 3) As isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de arroz em casca, representadas pelo modelo de Chung Pfof, exibiram um formato sigmoidal, característico de curva do tipo II;
- 4) Os valores do teor de água de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção foram maiores do que aqueles obtidos por adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese; sendo mais expressivo no intervalo de atividade de água entre 0,32 e 0,59;
- 5) Com a redução do teor de água de equilíbrio, ocorre aumento da energia necessária para retirar água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção; e aumento da energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção; sendo que o calor isostérico integral de dessorção é maior do que o de adsorção;
- 6) Com a redução do teor de água, ocorre aumento dos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção e; para um mesmo teor de água de equilíbrio, a entropia diferencial de dessorção é maior do que a de adsorção;

- 7) A energia livre de Gibbs diminuiu com o incremento da temperatura, em ambos os processos, sendo que seus valores foram positivos para dessorção e negativos para adsorção, indicando que o processo de dessorção é endotérmico; enquanto que a adsorção é exotérmica;

- 8) A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo os processos de dessorção e adsorção controlados pela entalpia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALEXANDRE, H.V.; FIGUEIRÊDO, R.M.F.; QUEIROZ, A.J.M. Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.7, p.11-20, 2007.

ALMEIDA, O.; CALÇADA, L.A.; MASSARANI, G. Análise de um sistema para levantamento de isotermas de secagem. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas da Terra**, v.21, p.49-53, 2002.

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.

ALVES, S.B. **Estudo teórico e experimental do processo de secagem do abacate (*Persea americana Mill.*)**. 2014. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PA.

ANAGNOSTOPOULOS, G. Water activity in food. **Nutrition and Food Science**. v.59, p.6-7, 1979.

ANGEL, J.D.M.; VÁSQUEZ, T.G.P.; JUNKES, J.A.; HOTZA, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Química Nova**, v.32, p.1110-1114, 2009.

ARORA, S.; SHARMA, S.R.; Kumar, S. Thermodynamic models for water sorption by garlic. **Journal of Food Science and Technology**, v.48, p.604-609, 2011.

ASCHERI, D.P.R.; ASCHERI, J.L.R.; CARVALHO, C.W.P.; DEVILLA, I.A. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. **Brazilian Journal Food and Technology**, v.10, p.183-193, 2007.

ASCHERI, D.P.R.; BASTOS, S.M.C. Propriedades de adsorción de água de dos genótipos de arroz rojo. **Engenharia Agrícola**, v.35, p.134-143, 2015.

ASCHERI, D.P.R.; MOURA, W.S.; ASCHERI, J.L.R.; JUNIOR, E.A.F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.29, p.1-9, 2009.

AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v.87, p.179– 190, 2004.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isotate at 10, 20 and 30°C. **Journal of Food Engineering**, v.70, p.83-91, 2005.

BALA, B.K.; WOODS, J.L. Thin layer drying models for malt. **Journal of Food Engineering**, v.16, p.239-249, 1992.

BANASZEK, M.M.; SIEBENMORGEM, T.J. Adsorption equilibrium moisture contents of long-grain rough rice. **American Society of Agricultural Engineers**, Transactions in Agriculture of ASAE, v.33, p.247-252, 1990.

BAPTESTINI, F.M. **Efeito da granulometria e da embalagem na sorção de água pelo café torrado e moído**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; FONTANA, J.A.; SCHMIDT, S.J.; LABUZA, T.P. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. 438 p.

BARROZO, M.A.S. **Transferência de Calor e Massa entre o Ar e Sementes de Soja em Leito Deslizante e Escoamentos Cruzados**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

BARROZO, M.A.S., OLIVEIRA, D.T., SANCINETI, G.P., RODRIGUES, M.V. A study of the desorption isotherms of lentils. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, p.105-109, 2000.

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

BASTOS, S.M.C.B. **Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de dois genótipos de arroz-vermelho**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás. 2009.

BECKER, H.A.; SALLANS, H.T. A study of the desorption isotherms of wheat at 25°C and 50°C. **Cereal Chemistry**, v.33, p.79-91, 1956.

BEJAR, A.K.; BOUDHRIOUA, N.M.; KECHAOU, N. 2012. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. **Journal Food Chemistry**, v.132, p.1728-1735, 2012.

BENADO, A.L.; RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of water on rice as calculated from reversible and irreversible isotherms. **Journal of Food Science**, v.50, p.101-105, 1985.

BEZERRA, I.M.T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J.B.Q.; NEVES, G.A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, p.639-645, 2011.

BONNER, I.J.; KENNEY, K.L. Moisture sorption characteristics and modeling of energy sorghum (*Sorghum bicolor* (L) Moench). **Journal of Stored Products Research**, v.52, p.128-136, 2013.

BOTELHO, F.M. **Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de Coffea canephora**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa. 2012.

BOTELHO, F.M.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; MARTINS, M.A.; BAPTESTINI, F.M. Análise da hidratação do arroz na parboilização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.713-718, 2010.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. Equations of fitting water sorption isotherms of foods. **Journal of Food Technology**, v.2, p.329-327, 1978.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análises de sementes**. Brasília, 2009. 399 p.

BRETT, B.; FIGUEROA, M.; SANDOVAL, A.; BARREIRO, J.; MULLER, A. Moisture sorption characteristics of starchy products: oat flour and rice flour. **Food Biophysics**, v.4, p.151-157, 2009.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. **On a theory of the van der Waals adsorption of gases**. Journal of the America Chemical Society, v.62, p.1723-1732, 1940.

CAETANO, G.S.; SOUSA, K.A.; RESENDE, O.; SALES, J.F.; COSTA, L.M. Higroscopicidade de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.42, p.437-445, 2012.

CAL-VIDAL, J. Potencial higroscópico como índice de estabilidade de grãos e cereais desidratados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.17, p.61-76, 1982.

CAMPOS, R.C.; CORRÊA, P.C.; FERNANDES, L.S.; BAPTESTINI, F.M.; COSTA, C.F.; BUSTO-VANEGAS, J.D. Bean grain hysteresis with induced mechanical damage. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, p.930-936, 2016.

CANO-HIGUITA, D.M.; VILLA-VÉLEZ, H.A.; TELIS-ROMERO, J.; VÁQUIRO, H.A.; TELIS, V.R.N. Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: a thermodynamic approach. **Food and Bioproducts Processing**, v.93, p.19-28. 2015.

CAURIE, M. Hysteresis phenomenon in foods. **International Journal of Food Science and Technology**, v.42, p.45-49, 2007.

CHEN, C.; JAYAS, D.S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactions of ASAE**, v.41, p.1755-1760, 1998.

CHEN, C.C.; MOREY, V. Comparison of four EMC/ERH equations. **Transactions of ASAE**, v.32, p.983-990, 1989.

CHIRIFE, J.; RESNIK, S.L. Unsaturated solutions of sodium chloride as reference sources of water activity at various temperatures. **Journal of Food Science**, v.49, p.1486-1488, 1984.

CHRIST, D. **Curvas de equilíbrio higroscópico e de secagem da canola (*Brassica napus* L. var.oleifera) e efeito da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem sobre a qualidade das sementes**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

CHUNG, D.S.; PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapors by cereal grains and their products Part II. **Transactions of the ASAE**, v.10, p.549-551, 1967.

CLADERA-OLIVEIRA, F.; PETTERMANN, A.; NOREÑA, C.; WADA, K.; MARCZAK, L. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology**, v.43, p.900-907, 2008.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Perpectivas para a agropecuária-Safra 2016/2017**. Brasília: Superintendência de Marketing e Comunicação – Sumac, 2016. 132 p.

CORRÊA, P.C.; BAPTESTINI, F.M.; BUSTOS-VANEGAS, J.D.; LEITE, R.; BOTELHO, F.M.; OLIVEIRA, G.H.H. (2017) Kinetics of water sorption of damaged bean grains: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.21, p.556-561, 2017.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; BOTELHO, S.C.C.; GONELI, A.L.D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, p.1047-1052. 2014.

CORRÊA, P.C.; MARTINS, J.H.; CHRIST, D.; MANTOVANI, B.H.M. Curvas de desorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho de pipoca (*Zea mays*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.2, p.75-79, 1998.

CORRÊA, P.C.; MARTINS, D.S.R.; MELO, E.C. **Umigrãos: programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas**. Viçosa: Centreinar - UFV, 1995. 10 p.

CORRÊA, P.C.; MOURE, J. Higroscopicidad y propiedades térmicas de semillas de sorgo. **Alimentacion Equipos y Tecnologia**, v.29, p.149-153, 2000.

CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; OLIVEIRA, A.P.L.R.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M. Isotermas de desorção de sementes de beterraba. **Engenharia na Agricultura**, v.24, p.15-21, 2016.

COSTA, C.F.; CORRÊA, P.C.; VANEGAS, J.D.B.; BAPTESTINI, F.M.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, L.S. Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jabuticaba peel during the drying process. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, p. 576-580, 2016.

COSTA, J.M.G.; SILVA, E.K.; HIJO, A.A.C.T; AZEVEDO, V.M.; BORGES, S.V. Physical and Thermal Stability of Spray-Dried Swiss Cheese Bioaroma Powder. **Drying Technology**, v.33, p.346-354, 2015.

COULTATE, T.P. **Food-The chemistry of its components**. Series of the Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2nd edition, 1996. London, Royal Society of Chemistry, p.321-339.

CUNNINGHAM, S.E.; MCMINN, W.A.M.; RICHARDSON, P.S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.600–607, 2007.

DALGIÇ, A.C.; PEKMEZ, H.; BELIBAGLI, K.B. Effect of drying methods on the moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mint leaves. **Journal of Food Science Technology**, v.49, p.439-449, 2012.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**.: John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712 p.

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

FAO – **Food and Agriculture Organization**. 2016. Disponível em <<http://www.fao.org/>>. Acesso em: 21 de março de 2017.

FARIA, S.A.S.C. **Caracterização dos farelos de arroz irrigado e de sequeiro submetidos a diferentes técnicas de estabilização**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v.15, p.1553–1570, 1997.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 4ª edição. Porto Alegre: Artmed. 1995. 900 p.

FERREIRA, C.M.; YOKOYAMA, L.P. **Cadeia produtiva do arroz na Região Centro-Oeste**. Brasília: Embrapa Produção de Informações, 1999. 110 p.

FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H.A. **Analysis of a model for water sorption phenomena in foods**. , v.47, p.1590-1594, 1982.

FLANDRIN, J.L.; MONTANARI, M. **História da alimentação**. São Paulo: Estação Liberdade, 2007. 904 p.

FREITAS, C.A.; FILHO, A.L.M. Evolução recente do desempenho da rizicultura no mercado mundial e nos países do mercosul, período 1990 a 2004. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.32, p.58-69, 2007.

GABAS, A.L.; MENEGALLI, F.C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, v.65, p.680-684, 2000.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.246-252, 2007.

GABAS, A.L.; TELIS-ROMERO, J. ; KOHAYAKAWA, M.N.; SILVEIRA Jr, V; PEDRO, M.A.M. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p.297-303, 2005.

GHODAKE, H.M.; GOSWAMI, T.K.; CHAKRAVERTY, A. Moisture sorption, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.827-935, 2007.

GOICOECHEA, J.L.; AMMIRAJU, J.S.S.; MARRI, P.R.; CHEN, M.; JACKSON, S.; YU, Y.; ROUNSLEY, S.; WING, R.A. The Future of Rice Genomics: Sequencing the Collective Oryza Genome. **Rice**, v.3, p.89–97, 2010.

GONELI, A.L.D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da manona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento.** Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, 2008.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. **LWT – Food Science and Technology**, v.50, p.386-391, 2013.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaction of the ASAE**, v.53, p.191-197, 2010.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; OLIVEIRA A.P.L.R.; ORLANDO, R.C. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 2: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, p.757-762, 2016a.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; RESENDE, O.; MAUAD, M. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 1: Mathematical modeling and hysteresis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.20, 751-756, 2016b.

HALL, C.W. **Drying and storage of agricultural crops.** Westport: The AVI Publishing Company, 1980. 382 p.

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

HARKINS, W.D. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. **Journal of Chemical Physics**, v.13, p.381–382, 1945.

HARKINS, W.D.; JURA, G. A vapor adsorption method for determination of the area of a solid without assumption of a molecular area. **Journal of American Chemical Society**, v.66, p.1366-1371, 1944.

HENAO, J.D.; QUEIROZ, M.R.; HAJ-ISA, N.M. A. Umidade de equilíbrio de café cereja descascado baseada em métodos estático e dinâmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, p.470-476. 2009.

HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v.27, p.29-33, 1952.

HOSSAIN, M.D.; BALA, B.K.; HOSSAIN, M.A.; MONDOL, M.R.A. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v.48, p.103–107. 2001.

HUNT, J.R.; JOHNSON, L.K.; JULIANO, B.O. Bioavailability of zinc from cooked Philippine milled, undermilled, and brown rice, as assessed in rats by using growth, bone zinc and zinc retention. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.5229-5235, 2002.

IBGE – **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/>>. Acesso em 20 de março de 2017.

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.109-116, 1976.

IRGA – **Instituto Riograndense do Arroz**. Disponível em: <<http://irga.rs.gov.br>>. Acesso em 20 de março de 2017.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.

JAYAS, D.S.; MAZZA, G. Comparison of five, three parameter equations for description of adsorption data of oats. **Transactions of the ASAE**, v.36, p.119–125, 1993.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H.F.T.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. **Physical properties methods of foods**. 2 ed. London: Applied Science Publishers, 1987. 564 p.

JULIANO, B.O. **Rice Chemistry and Quality**, Island Publishing House, Philippines, Cap. 2: Structure and Gross Composition of the Rice Grain. 2003. p.25-54.

KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Monolayer moisture, free energy change and fractionation of bound water of red chillies. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.104-110, 2007.

KARMAS, E. Techniques for measurement of moisture content of foods. **Food Technology**, v.34, p.52-29, 1980.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.98-108, 2007.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v.76, p.139-147, 2006.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technology**, v.37, p.429–438, 2004.

KHUSH, G.S. What it will take to feed 5.0 billion rice consumers in 2030. **Plant Molecular Biology**, v.59, p.1–6, 2005.

KING, C.J. Rate of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. **Food Technology**, v.22, p.509–514, 1968.

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

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2341-2351, 1976b.

LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, p.15–24, 1968.

LABUZA, T.P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; FONTANA JÚNIOR., A.J.; SCHMIDT, S.J.; LABUZA, T.P. (eds.). **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. Ames: Blackwell Publishing Professional, 2007, p.109-154.

LABUZA, T.P.; KAAUANE, A.; CHEN, J.Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**. v.50, p.385-391, 1985.

LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M. Adsorption–desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). **Energy Conversion and Management**, v.45, p.249–261, 2004.

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

LI, X. The hygroscopic properties and sorption isosteric heats of different chinese wheat types. **Journal of Food Research**, v.1, p.82- 98. 2012.

LIMA, E.E.; SILVA, A.S.; FIGUEIREDO, R.M.F.; QUEIROZ, A.J.M. Estudo das isotermas e calor isostérico de adsorção da farinha da coroa de frade. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.10, p.163-170, 2008.

LIU, L.; GUO, Q.X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, v.101, p.673–695, 2001.

LOPES, F.W.B. **Equilíbrio líquido-vapor, densidade e volume de excesso para sistemas hidrocarbonetos**. Monografia de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte-Natal-RN-Brasil. 2001.

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

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLEB, K.A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.75–97, 1996b.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Brasil: Projeções do Agronegócio 2014/2015 a 2024/2025**. 2015. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/>. Acesso em: 15 de maio de 2017.

MARCINKOWSKI, E.A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

MARTINEZ-MONTEAGUDO, S.I.; SALAIS-FIERRO, F. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of mexican mennonite-style cheese. **Journal of Food Science and Technology**, v.51, p.2393-2403, 2014.

MASUZAMA, M.; STERLING, C. Gel–water relationships in hydrophilic polymers: thermodynamics of sorption of water vapour. **Journal of Polymer Science**, v.12, p.20-23, 1968.

MAZZA, G.; JAYAS, D.S. Equilibrium moisture characteristics of sunflower seeds, hulls, and kernels. **Transactions of the ASAE**, v. 34, p. 534-538, 1991.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. **Journal of Food Technology**, v.15, p.181–194, 1980.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Water sorption properties of yellow globe onion. **Canadian Institute of Food Science and Technology**, v.11, p.189–193, 1978.

MCMINN W.A.M., AL-MUHTASEB A.H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v.38, p.505-510, 2005.

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.

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

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

MORAES, M.A.; ROSA, G.S.; PINTO, L.A.A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic. **International Journal of Food Science and Technology**, v.43, p.1824–1831, 2008.

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

MOREY, V.; WILCKE, W.F.; MERONUCK, R.A.; LANG, J.P. Relationship between equilibrium relative humidity and deterioration of shelled corn. **Transactions of the Technology**, v.1, p.70-76, 1998.

MOUSA, W.; GHAZALI, F.M.; JINAP, S.; GHAZALI, H.M.; RADU, S. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of Malaysian paddy. **Journal of Food Science and Technology**, v.51, p.2656-2663, 2014.

MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v.64, p.64-68, 1999.

MULET, A.; GARCIA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v.53, p.75-81, 2002.

NICOLETI, J.F.; ALVES, T.P.; FÓZ, H.D. Isotermas de dessorção de pimentão verde e energia envolvida no processo. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.18, p.137-145, 2015.

OGATA, K. **Engenharia de controle moderno**. 4ª edição. São Paulo: Prentice Hall, 2003.

OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; SOUSA, K.A.; Smaniotto, T.A.S. Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão. **Bioscience Journal**, v.30, p. 147-157, 2014.

OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T.A.S.; CAMPOS, R.C. Isotermas e calor isostérico das sementes de algodão com línter e sem línter. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.15, p.283-292, 2013.

OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T.A.S.; SOUSA, K.A.; CAMPOS, R.C. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.43, p.50-56, 2013.

OLIVEIRA, E.G.; ROSA, G.S.; MORAES, M.A.; PINTO, L.A.A. Moisture sorption characteristics of microalgae *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.26, p.189-197, 2009.

OLIVEIRA, G.H.H. **Propriedades físicas e termodinâmicas da sorção do café torrado, inteiro e moído, durante o armazenamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa. 2013.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, A.P.L.R.; REIS, R.C.R.; DEVILLA, I.A. Application of GAB model for water desorption isotherms and thermodynamic analysis of sugar beet seeds. **Journal of Food Process Engineering**, v.40, p.1-8, 2017.

OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; SANTOS, E.S.; TRETO, P.C.; DINIZ, M.D.M. S. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. **International Journal of Food Science and Technology**, v.46, p.2077-2084, 2011.

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

OYELADE, O.J.; TUNDE-AKINTUNDE, T.Y.; IGBEKA, J.C. Predictive equilibrium moisture content equations for yam (*Dioscorea rotundata*, Poir) flour and hysteresis phenomena under practical storage conditions. **Journal of Food Engineering**, v.87, p.229-235, 2008.

PALIPANE, K.B.; DRISCOLL, R.H. Moisture sorption characteristics of inshell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v.18, p.63-76, 1992.

PARK, K.J.B.; PARK, K.J.; CORNEJO, F.E.P.; FABBRO, I.M.D. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.10, p.83-94, 2008.

PENA, R.S.; RIBEIRO, C.C.; GRANDI, J.G. Influência da temperatura nos parâmetros de modelos bi-paramétricos que predizem isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.17, p.229-232, 1997.

PEREIRA, J.A. **Cultura do arroz no Brasil: subsídios para a sua história**. Teresina: Embrapa Meio-Norte, 2002. 226 p.

PETERSEN, R.C. The linear relationship between enthalpy and entropy of activation. **The Journal of Organic Chemistry**, v.29, p.3133-3135, 1964.

PFOST, H.B.; MAURER, S.G.; CHUNG, D.S.; MILLIKEN, G.A. **Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains**. St. Joseph: 1976. 25 p.

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

RAY, D. K.; MUELLER, N. D.; WEST, P. C.; FOLEY, J. A. Yield Trends Are Insufficient to Double Global Crop Production by 2050. **PloS One**, v.8, p.e66428, 2013.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. **Engineering properties of foods**. New York: Academic Press, 1995. p.223–309.

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

RODOVALHO, R.S. **Determinação e modelagem matemática das isotermas de sorção do arroz-vermelho (*Oryza sativa* L.)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás.

RODOVALHO, R.S.; DEVILLA, I.A.; ASCHERI, D.P.R.; BASSINELLO, P.Z.; FERREIRA, D.A. Isotermas de sorção do arroz vermelho em casca (*Oryza sativa* L.). **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.34, p.144-152, 2009.

ROSA, G.S.; MORAES, M.A.; PINTO, L.A.A. Moisture sorption properties of chitosan. **Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**, v.43, p.415-420. 2010.

ROSSI, J.S.; ROA, G. **Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com uso de energia solar e ar natural**. Academia de ciências do Estado de São Paulo: n.22. 1980. 296p.

SECK, P.A.; DIAGNE, A.; MOHANTY, S.; WOPEREIS, M.C.S. Crops That Feed the World 7: Rice. **Food Security**, v.4, p.7–24, 2012.

SILVA, J.N. **Curvas de equilíbrio higroscópico de cacau (*Teobroma cacao L.*)**. 1978. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

SILVA, C.L.O.C.; FARIA, L.J.G.; COSTA, C. M. L. Comportamento higroscópico de partes aéreas de pimenta-de-macaco (*Piper aduncum L.*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, p.376-381, 2015.

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

SMANIOTTO, T.A.S.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; SOUSA, K.A.; CAMPOS, R.C. Isotermas e calor latente de dessorção dos grãos de milho da cultivar AG 7088. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.11, p.312-322, 2012.

SOKHANSANJ, S.; LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.63, p.129-136, 1996.

SOUZA, S.J.F.; ALVES, A.I.; VIEIRA, E.N.R.; VIEIRA, J.A.G.; RAMOS, A.M.; TELIS-ROMERO, J. Study of thermodynamic water properties and moisture sorption hysteresis of mango skin. **Food Science and Technology**, v.35, p.157-166, 2015.

SOUZA, K.A.; RESENDE, O.; GONELI, A.D.L.; SMANIOTTO, T.A.S.; OLIVEIRA, D.E.C. (2015). Thermodynamic properties of water desorption of forage turnip seeds. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.37, p.11-19, 2015.

SOYSAL, Y.; ÖZTEKIN, S. Equilibrium moisture content equations for some medicinal and aromatic plants. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.74, p.317-324, 1999.

STATSOFT, INC. Programa computacional Statistica 7.0. E.A.U. 2004

STOLOFF, L. Calibration of water activity measuring instruments and devices: collaborative study. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.61, p.1166-1178, 1978.

SUN, D.W.; WOODS, J.L. The selection of sorption isotherm equation for wheat based on the fitting of available data. **Journal of Stored Products Research**, v.30, p.27-43, 1994.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying - a new model. **Transactions of ASAE**, v.11, p.582-586, 1968.

THYS, R.C.S.; NOREÑA, C.P.Z.; MARCZAK, L.D.F.; AIRES, A.G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v.100, p. 468-473, 2010.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. **Biosystems Engineering**, v.95, p.181-195, 2006.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, p.350-359, 1990.

TUNÇ, S, DUMAN, O. Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseeds samples. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.133-143, 2007.

ULLMAN, R.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; COSTA, L.M.; CHAVES, T.H. Higroscopicidade das sementes de sorgo-sacarino. **Revista Engenharia Agrícola**, v.36, p.515-524, 2016.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. **Water activity and its estimation in foods systems: Theoretical aspects**. In: Water activity: Influences on food quality, Rockland LB, Stewart GF (eds.). Academic Press, New York; 1981, p.1-61.

VEGA-GÁLVEZ, A.; LÓPEZ, J.; AH-HEN, K.; TORRES, M. J.; LEMUS-MONDACA, R. (2014). Thermodynamic properties, sorption isotherms and glass transition temperature of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.). **Food Technology and Biotechnology**, v.52, p.83-92, 2014.

VIEIRA, A.S. **Secagem de resíduo de goiaba em secador convectivo de bandejas: modelagem matemática e análise do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2014. 173 p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VIEIRA, N.R.A.; CARVALHO, J.L.V. Qualidade Tecnológica. In: VIEIRA, N.R.A.; SANTOS, A.B.; SANT´ANA, E.P. **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. cap.21, p.582-604.

VIEIRA, N.R.A.; RABELO, R.R. Qualidade tecnológica. In: SANTOS, A.B.; STONE, L. F.; VIEIRA, N.R.A. **A cultura do arroz no Brasil**. 2. ed. Santo Antônio da Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2006. cap. 23. p. 869-900

VILLA-VÉLEZ, H.A.; VÁQUIRO, H.A.; BON, J.; TELIS-ROMERO, J. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**, v.8, p.1-21, 2012.

ZEYMER, J.S.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BAPTESTINI, F.M.; FREITAS, R.C.P. Desorption isotherms of *Lactuca sativa* seeds. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.21, p.568-572, 2017.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L.A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v.38, p.1184-1192, 2008.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.

WOLF, M.; WALKER, J.E.; KAPSALIS, J.G. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.20, p.1073-1077, 1972.

WYATT, C.J.; TRIANA-TEJAS, A. Soluble and insoluble Fe, Zn, Ca and phytates in foods commonly consumed in northern Journal of Agriculture and Food Chemistry, v.42, p.2204-2209, 1994.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M.J.; OLIVEIRA, F.A.R. Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.342-348, 2008.

YAZDANI, M.; SAZANDEHCHI, P.; AZIZI, M.; GHOBADI, P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. **European Food Research Technology**, v.223, p.577-584, 2006.

APÊNDICE

Tabela 1. Teores de água de equilíbrio (% b.u.) dos grãos de arroz em casca, estimadas pelo modelo de Chung Pfof, para diferentes condições de temperatura (°C) e umidade relativa (%)

		Umidade relativa (%)																	
		10		20		30		40		50		60		70		80		90	
		Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads	Ue Des	Ue Ads
Temperatura (°C)	5	7,27	6,41	9,51	8,59	11,32	10,36	13,02	12,02	14,76	13,72	16,66	15,57	18,90	17,76	21,82	20,62	26,50	25,18
	8	6,94	6,09	9,17	8,27	10,98	10,04	12,69	11,70	14,42	13,40	16,33	15,26	18,56	17,44	21,49	20,30	26,17	24,86
	10	6,73	5,88	8,96	8,06	10,77	9,83	12,47	11,49	14,21	13,19	16,11	15,05	18,35	17,24	21,27	20,09	25,95	24,66
	12	6,52	5,68	8,75	7,86	10,56	9,63	12,27	11,29	13,81	12,99	15,91	14,85	18,15	17,04	21,07	19,89	25,75	24,46
	14	6,32	5,49	8,55	7,67	10,36	9,44	12,07	11,10	13,61	12,80	15,71	14,66	17,95	16,85	20,87	19,70	25,55	24,27
	16	6,13	5,31	8,36	7,49	10,17	9,25	11,87	10,92	13,43	12,62	15,51	14,47	17,75	16,66	20,68	19,51	25,35	24,08
	18	5,94	5,13	8,17	7,31	9,99	9,07	11,69	10,74	13,25	12,44	15,33	14,29	17,57	16,48	20,49	19,34	25,17	23,90
	20	5,76	4,95	7,99	7,13	9,81	8,90	11,51	10,56	13,07	12,26	15,15	14,12	17,39	16,30	20,31	19,16	24,99	23,73
	22	5,58	4,78	7,82	6,96	9,63	8,73	11,33	10,39	12,90	12,09	14,97	13,95	17,21	16,13	20,13	18,99	24,81	23,56
	24	5,41	4,62	7,65	6,80	9,45	8,56	11,16	10,23	12,73	11,93	14,80	13,78	17,04	15,97	19,96	18,82	24,64	23,39
	26	5,25	4,45	7,48	6,63	9,29	8,40	10,99	10,06	12,57	11,76	14,63	13,62	16,87	15,81	19,80	18,66	24,47	23,23
	28	5,08	4,30	7,32	6,48	9,12	8,25	10,83	9,91	12,41	11,60	14,47	13,46	16,71	15,65	19,63	18,51	24,31	23,07
	30	4,92	4,14	7,16	6,32	8,97	8,09	10,67	9,75	12,25	11,45	14,31	13,31	16,55	15,50	19,47	18,35	24,15	22,92
	32	4,77	3,99	7,00	6,17	8,81	7,94	10,51	9,60	12,10	11,30	14,16	13,16	16,40	15,35	19,32	18,20	24,00	22,77
	34	4,62	3,85	6,85	6,03	8,66	7,80	10,36	9,46	11,95	11,16	14,00	13,01	16,24	15,20	19,17	18,06	23,85	22,63
	36	4,47	3,71	6,71	5,89	8,51	7,65	10,22	9,31	11,81	11,02	13,86	12,87	16,10	15,06	18,88	17,91	23,70	22,48
38	4,33	3,57	6,56	5,75	8,37	7,51	10,07	9,18	11,67	10,88	13,71	12,73	15,95	14,92	18,74	17,77	23,55	22,34	
40	4,19	3,43	6,42	5,61	8,23	7,38	9,93	9,04	11,53	10,74	13,57	12,60	15,81	14,79	18,60	17,64	23,41	22,21	

Em que: Ue Des – teor de água de equilíbrio na dessorção (% b.u.); Ue Ads – teor de água de equilíbrio na adsorção (% b.u.)