



JOYCE MARIA DE ARAÚJO

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DO PÓ DA POLPA DE TAMARINDO
(*TAMARINDUS INDICA L.*)**

**LAVRAS - MG
2021**

JOYCE MARIA DE ARAÚJO

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO PÓ DA
POLPA DE TAMARINDO (*TAMARINDUS INDICA L.*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Engenharia
Química, para a obtenção do título de
Bacharel.

Prof(a). Dra. Bruna de Souza Nascimento
Orientadora

**LAVRAS - MG
2021**

JOYCE MARIA DE ARAÚJO

**ABORDAGEM TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO PÓ DA
POLPA DE TAMARINDO (*TAMARINDUS INDICA L.*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Lavras, como parte
das exigências do Curso de Engenharia
Química, para a obtenção do título de
Bacharel.

APROVADA em 21 de maio de 2021.
Dra. Renata de Aquino Brito Lima Corrêa UFLA
Dra. Fabiana Queiroz UFLA

Prof(a). Dra. Bruna de Souza Nascimento
Orientadora

**LAVRAS - MG
2021**

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, meu porto seguro, por me iluminar e me ajudar a superar os desafios ao longo dessa caminhada.

A toda minha família, em especial aos meus pais Helton e Denise e meu irmão Júnior por sempre acreditarem em mim, por todo apoio, amor e cuidado que foram essenciais para que eu pudesse chegar até aqui.

A todos os meus amigos, especialmente aos que conheci na graduação, Isabela, José Carlos e Karina pelo incentivo, companheirismo, pelos momentos e conhecimentos compartilhados. E a Dandara, Maria Luiza, Larissa e Angélica que foram minha segunda família em Lavras.

A minha orientadora, professora Bruna de Souza Nascimento pela orientação, paciência, dedicação, por me tranquilizar e por todo suporte durante a realização deste trabalho.

As professoras Fabiana Queiroz e Renata de Aquino Brito Lima Corrêa por aceitarem o convite de participar da banca e pelas sugestões.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade e aos professores do Departamento de Engenharia pelos ensinamentos.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

As características nutricionais da polpa do tamarindo tornam-a uma matéria-prima atrativa para o desenvolvimento de novos produtos na indústria alimentícia. No entanto, a perecibilidade e sazonalidade desse fruto são fatores que reduzem sua vida útil. Por isso, obter a polpa do tamarindo na forma de pó é uma alternativa viável para a conservação do produto. Para avaliar a estabilidade do pó é imprescindível conhecer o mecanismo de adsorção de água através das isotermas de adsorção. Muzaffar e Kumar (2016) determinaram as isotermas de adsorção do pó da polpa de tamarindo em quatro diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50°C) por meio da técnica gravimétrica. Eles ajustaram os dados experimentais das isotermas aos modelos matemáticos BET, GAB, Oswin, Iglesias e Chirife, Smith e Caurie, sendo que o modelo que melhor representou as isotermas foi o de GAB. Dessa forma, os parâmetros do modelo de GAB determinados por Muzaffar e Kumar (2016) foram utilizados neste trabalho para os cálculos das propriedades termodinâmicas, como a variação da energia livre de Gibbs, variação da entalpia (diferencial e integral) e variação da entropia (diferencial e integral). As propriedades termodinâmicas das isotermas de adsorção de água na polpa em pó de tamarindo foram obtidas em todas as temperaturas (20, 30, 40 e 50°C) empregando o método de Othmer (1940). Os valores da energia livre de Gibbs aumentaram com o aumento da umidade de equilíbrio e suas variações foram todas negativas, indicando que o fenômeno de adsorção é espontâneo. As variações de entalpia diferencial, inicialmente, cresceram atingindo valores máximos absolutos de 7291,09; 7220,72; 7150,12 e 7079,07 J mol⁻¹ para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente, equivalentes a uma umidade de equilíbrio de 7,5 kg de água/ kg de sólido seco e posteriormente decresceram com o incremento da umidade de equilíbrio. Os resultados das variações da entropia diferencial apresentaram um comportamento contrário da entalpia diferencial, pois a princípio, diminuíram até um ponto mínimo e em seguida aumentaram até valores próximos de zero (0,74; 0,63; 0,68; 0,74 J mol⁻¹ K⁻¹ para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente) com a elevação da umidade. Para as propriedades integrais, menores variações de entalpia integral foram evidenciadas em maiores teores de umidade de equilíbrio, enquanto, as variações de entropia integral decresceram até valores mínimos para cada temperatura analisada e em seguida aumentaram, com o aumento da umidade de equilíbrio. Os valores mínimos de variações de entropia integral corresponderam aos teores de umidade de equilíbrio de maior estabilidade do pó que foram de 8,60; 7,82; 7,37 e 6,26 kg de água/kg de material seco para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente.

Palavras-Chave: Entalpia. Entropia. Isotermas. Monocamada. Multicamadas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tamarindo.....	12
Figura 2 - Curvas de isotermas de adsorção e dessorção.	15
Figura 3 - Tipos de isotermas de sorção.	16
Figura 4 - Isotermas de adsorção do pó da polpa de tamarindo.	23
Figura 5 - Variação da energia livre de Gibbs em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	28
Figura 6 - Variação da entalpia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	29
Figura 7 - Variação da entropia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	30
Figura 8 - Pressão de difusão em função da atividade de água para adsorção de água no pó de tamarindo.....	32
Figura 9 - Variação da entalpia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	33
Figura 10 - Variação da entropia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Trabalhos de isothermas de adsorção de polpas de frutas em pó.....	17
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estimados pelo modelo de GAB.	23
Tabela A1 - Variação da energia livre de Gibbs em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	43
Tabela A2 - Variação da entalpia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	43
Tabela A3 - Variação da entropia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	44
Tabela A4 - Pressão de difusão em função da atividade de água para adsorção de água no pó de tamarindo.	44
Tabela A5 - Variação da entalpia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	45
Tabela A6 - Variação da entropia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.....	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivo geral.....	11
1.2 Objetivos específicos.....	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Tamarindo.....	12
2.2 Atividade de água	13
2.3 Isotermas de sorção	14
2.4 Modelos matemáticos para isotermas de sorção.....	18
2.4.1 Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	18
2.4.2 Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB).....	19
2.5 Abordagem termodinâmica do processo de adsorção.....	20
2.5.1 Energia livre de Gibbs.....	21
2.5.2 Entalpia e entropia	21
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 Energia livre de Gibbs.....	24
3.2 Propriedades diferenciais	24
3.3 Propriedades integrais	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 Energia livre de Gibbs.....	27
4.2 Propriedades diferenciais	29
4.3 Propriedades integrais	31
5 CONCLUSÃO.....	36
REFERÊNCIAS	37
APÊNDICE A - Tabelas de resultados	43

1 INTRODUÇÃO

Tamarindus indica L., popularmente conhecido como tamarindo, é uma espécie frutífera da árvore tamarindeiro pertencente à família *Leguminosae* (*Fabaceae*). É originário da África tropical, mas atualmente também é cultivado em várias partes do mundo como na Índia, Tailândia, Bangladesh, Indonésia, México, Costa Rica e especialmente na região nordeste do Brasil (KURU, 2014; SILVA *et al.*, 2020).

A polpa do tamarindo é muito valorizada na indústria alimentícia pelo seu potencial em aumentar o valor nutricional e o sabor dos alimentos, sendo utilizada na fabricação de molhos, pastas, geleias, doces, sorvetes, bebidas fermentadas, compotas, sucos concentrados, vitaminas e suplementos (SONI; SINGH, 2019). Em razão da polpa desse fruto possuir diversas finalidades no setor alimentício, estudos que envolvem desenvolvimento de novos produtos a partir dessa fruta são de grande valia, principalmente nos países ocidentais, onde ela é pouco conhecida. Contudo, é um fruto perecível e sazonal o que dificulta sua disponibilidade no período entressafra. Assim, obtê-lo na forma de pó torna-se interessante. Para tanto, utiliza-se a técnica de secagem para aumentar a vida útil do fruto, além de promover redução dos custos de armazenamento e transporte do material, visto que uma consequência desse processo é a diminuição do peso e volume do produto.

Frutas desidratadas em pó possuem ampla aplicação em diversas formulações alimentares. No entanto, materiais sólidos em pó em contato com ar úmido podem adsorver água, por isso é imprescindível conhecer o mecanismo de adsorção de água na matriz alimentar, uma vez que a deterioração do alimento está relacionada com o conteúdo de água e sua mobilidade. O conhecimento do mecanismo de adsorção se dá através das isotermas de adsorção, que são curvas que descrevem a relação do teor de água de equilíbrio do produto com a sua atividade de água (PRUTHI; SINGH; LAL, 1959; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Juntamente com as isotermas de adsorção, o estudo da termodinâmica tem despertado grande interesse, pois descreve as mudanças de energia que ocorrem durante o processo, permitindo uma interpretação mais abrangente do comportamento da água na superfície e no interior dos alimentos (BERISTAIN; AZUARA; VERNON-CARTER, 2002). Através das propriedades termodinâmicas é possível prever se o mecanismo de adsorção é espontâneo ou não espontâneo, se o processo é endotérmico ou exotérmico, além das condições que garantem maior estabilidade do produto desidratado.

Neste contexto, o presente trabalho tem como finalidade estudar as propriedades termodinâmicas do pó da polpa de tamarindo através de dados de isotermas de adsorção obtidos na literatura.

1.1 Objetivo geral

Objetivou-se determinar as propriedades termodinâmicas a partir de dados experimentais de isotermas de adsorção obtidos na literatura da polpa em pó de tamarindo.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram definidos em etapas, como apresentado a seguir.

1ª etapa: Pesquisa/Fichamento.

Após a escolha do tema do trabalho “Abordagem termodinâmica do processo de adsorção de frutas em pó mediante a utilização de dados experimentais obtidos na literatura” uma pesquisa aprofundada foi realizada no Portal de Periódicos Capes da UFLA com o intuito de selecionar artigos científicos sobre isotermas de adsorção de frutas em pó. As palavras chaves empregadas para facilitar a busca foram *adsorption*, *isotherms*, *powdered* e *fruit*.

2ª etapa: Escolha do artigo.

Para a escolha do artigo, os critérios considerados foram: ano de publicação (preferência por trabalhos mais recentes), estudo das isotermas de adsorção com pelo menos três temperaturas diferentes e qualidade do periódico. Além disso, trabalhos que já haviam analisado os conceitos termodinâmicos, obviamente, não foram escolhidos. O trabalho selecionado foi o intitulado “*Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarindo pulp powder*” de autoria de Muzaffar e Kumar (2016).

3ª etapa: Determinação das propriedades termodinâmicas.

As propriedades termodinâmicas foram determinadas com o auxílio da ferramenta *Excel* do pacote *Office*, aplicando o método de Othmer (1940).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Tamarindo

O tamarindeiro, árvore cujo fruto é o tamarindo, possui crescimento lento, porém seu ciclo de vida é longo, podendo produzir por mais de 150 anos. A árvore possui flores de coloração amarelo claro e rosa, atingindo até 24 metros de altura e 7 metros de circunferência de tronco (LIM *et al.*, 2013; SONI; SINGH, 2019).

O tamarindo, ilustrado na Figura 1, é um fruto indeiscente que consiste de uma vagem marrom-enferrujada com casca frágil e lenhosa contendo cerca de 10 sementes, as quais são rodeadas por uma polpa pegajosa e com sabor ácido (HAVINGA *et al.*, 2010). O peso médio do fruto varia entre 10 e 15 g, contendo cerca de 30% de polpa, 40% de sementes e 30% de casca (CARVALHO; LIMA; DURIGAN, 2018).

Figura 1 - Tamarindo.



Fonte: Uprety (2018).

A fruta atinge o ponto de colheita 245 dias após o plantio. A polpa destaca-se como a parte mais utilizada do fruto, e apesar de seu uso ser mais difundido no processamento de alimentos, também pode ser empregada nas indústrias farmacêuticas devido as suas propriedades terapêuticas e no setor cosmético. É rica em micronutrientes, como cálcio, fósforo, vitamina A, C e ácido tartárico (CARVALHO; LIMA; DURIGAN, 2018; SONI; SINGH, 2019).

Na medicina tradicional, o fruto do tamarindeiro tem sido muito aplicado no tratamento de distúrbios estomacais, resfriados, febre e icterícia (DOUGHARI, 2006). Também foi comprovado por Rimbau *et al.* (1999) que o extrato da polpa dessa fruta possui atividades antifúngicas e anti-inflamatórias. Lim *et al.* (2013) ainda constataram em seus estudos que a polpa do tamarindo possui propriedades antioxidantes devido aos seus constituintes fitoquímicos como os compostos fenólicos e flavonoides.

Na indústria cosmética, a polpa do tamarindo é utilizada como matéria-prima na fabricação de produtos destinados a limpeza facial. O ácido tartárico presente na polpa promove a eliminação de impurezas e células mortas, além de propiciar o refinamento da textura cutânea de áreas seboreicas (FAVET; FRIKART; POTIN, 2011).

Apesar do tamarindo possuir baixo teor de água (22%), sua estabilidade física, química e microbiológica é influenciada pela interação das suas moléculas de água com os componentes da sua matriz alimentar (MRAD *et al.*, 2012; TACO, 2011). Diante disso, a atividade de água é um parâmetro fundamental de se avaliar na conservação do produto.

2.2 Atividade de água

A atividade de água representa o estado da água e indica sua disponibilidade para reagir em reações de deterioração (químicas ou bioquímicas) e para o crescimento microbiano (TADINI *et al.*, 2019). É um parâmetro fundamental para avaliar a qualidade e estabilidade de produtos alimentícios. Através do controle dessa medida é possível otimizar propriedades físicas de um alimento como textura, cor, sabor e prazo de validade. A atividade de água é avaliada numa faixa de 0 a 1, sendo que seu valor para a água pura é igual a 1. Geralmente, menores valores desse indicador indicam maior estabilidade, visto que menor será a disponibilidade de água para o desenvolvimento microbiano. Para produtos com atividade de água inferior a 0,60 a possibilidade de proliferação de micro-organismos é mínima (FRAZIER, 2015; MATOS, 2015; SANDULACHI, 2012).

A atividade pode ser determinada através da Equação 1 que expressa a relação entre a pressão de vapor da água no alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura.

$$a_w = \frac{P_v}{P_v^0} \quad (1)$$

Em que:

a_w : atividade de água;

P_v : pressão de vapor da água no alimento;

P_v^0 : pressão de vapor da água pura na mesma temperatura.

A água, componente presente em maior quantidade nos alimentos, pode ser encontrada na forma ligada, não ligada ou livre. A água ligada pode ser definida como sendo a porção de água que está ligada química ou fisicamente ao sólido. Essa água exerce uma pressão de vapor menor que a pressão de vapor da água pura em uma mesma temperatura e por isso necessita de maior calor latente de vaporização para evaporar (PARK *et al.*, 2008; TADINI *et al.*, 2019).

A água não ligada é o conteúdo de água presente no alimento que apresenta pressão de vapor igual à pressão de vapor da água pura à mesma temperatura, em razão disso, sua atividade de água corresponde a 1 e ela pode ser removida do produto com o calor latente de vaporização da água pura. Já a água livre é a quantidade de água que excede a umidade de equilíbrio a uma dada pressão e temperatura (BARBOSA, 2015; COSTA, 2007; TADINI *et al.*, 2019).

Quando um alimento é colocado em um recipiente hermético mantido em temperatura constante, sendo o espaço vazio preenchido pelo ar, a água disponível nesse sistema se distribuirá entre o alimento e o ar. Após um tempo, o sistema atingirá o equilíbrio, ou seja, a umidade relativa da fase gasosa (mistura ar/água) será igual à atividade de água do alimento (TADINI *et al.*, 2019). Portanto, o valor da atividade de água de uma amostra também pode ser determinado a partir da umidade relativa do ambiente no equilíbrio, conforme Equação 2.

$$a_w = \frac{URE}{100} \quad (2)$$

Sendo:

a_w : atividade de água

URE : umidade relativa de equilíbrio (%)

2.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção de água são curvas que expressam a relação entre a umidade de equilíbrio de um material sólido e sua atividade de água. A umidade de equilíbrio é o conteúdo de água que o alimento adquire ao entrar em equilíbrio com o ambiente ao seu redor a uma dada umidade relativa e temperatura. Esse equilíbrio é alcançado quando a pressão de vapor da água presente no produto é igual à pressão de vapor do ambiente (BASU; SHIVHARE; MUJUMDAR, 2006).

As curvas de isotermas podem ser de adsorção ou dessorção. A isoterma de adsorção é obtida colocando um material desidratado sob uma condição de umidificação com um aumento gradual da umidade relativa do ar, efetuando medidas de ganho de massa devido à adsorção de água. Por outro lado, a isoterma de dessorção é determinada submetendo um material úmido a um processo de desidratação, realizando medidas de perda de massa devido à dessorção de água (LAJOLO; MERCADANTE, 2018). Um exemplo típico é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Curvas de isotermas de adsorção e dessorção.



Fonte: Pontes e Junior (2020).

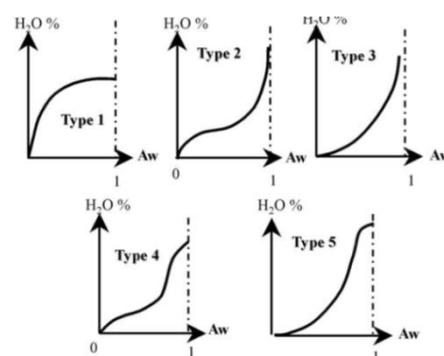
Geralmente, a isoterma de adsorção não se sobrepõe à de dessorção, como visto na Figura 2, ou seja, esses processos não são totalmente reversíveis, podendo percorrer caminhos diferentes. Para uma mesma amostra mantendo atividade de água constante, a umidade de equilíbrio será maior durante a dessorção do que no processo de adsorção. Esse fenômeno é conhecido como histerese. Existem diversas teorias para explicar esse fenômeno, entretanto, nenhuma delas é conclusiva. Uma das explicações possíveis fundamenta-se no fato de que o encolhimento e as deformações sofridas pelo material alimentar durante a técnica de secagem provocam uma redução do número de sítios polares disponíveis para a ligação da água, diminuindo conseqüentemente a capacidade de resorção de umidade do material (TADINI *et al.*, 2019).

Para melhor compreensão do processo de sorção de água, as isotermas são divididas em três regiões principais nomeadas de A, B e C, conforme mostra a Figura 2. Observando a Figura 2, verifica-se que o desenvolvimento da curva de adsorção ocorre à medida que se adiciona água, indicado pelo aumento gradual do conteúdo de umidade da amostra da região A (amostra seca) até a região C (amostra úmida). Na região A, a maior parte das moléculas de água encontra-se fortemente ligada a sítios de sorção polares individuais de macromoléculas

rígidas. A água presente nessa região possui mobilidade baixíssima, comporta-se como um sólido e possui entalpia de vaporização muito maior que da água pura. Essa água corresponde à água da monocamada, pois é a primeira camada de moléculas de água adsorvida sobre a superfície das macromoléculas que constituem o sistema alimentar. Na região B, as moléculas de água encontram-se menos fortemente adsorvidas que as da monocamada. Essa fração de água preenche os sítios remanescentes e as camadas adicionais ao redor dos grupos hidrofílicos, sendo denominada de água de multicamadas. Nessa região, a água localiza-se principalmente em pequenos capilares (TADINI *et al.*, 2019). Na região C, situa-se a água adsorvida mais fracamente, a água livre, a qual possui maior mobilidade e entalpia de vaporização igual da água pura (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). A água, nessa região, encontra-se em grandes capilares (TADINI *et al.*, 2019).

Brunauer *et al.* (1940) classificou as curvas de isotermas de sorção em cinco tipos, representadas pela Figura 3. A curva descrita como tipo 1 é conhecida como isoterma de Langmuir e é resultante da adsorção monomolecular de gás em sólidos porosos em um volume finito de espaços vazios. A isoterma do tipo 2 apresenta formato sigmoidal e como pode ser visualizado na Figura 3, exibe uma tendência assintótica conforme a atividade de água aproxima-se de 1. A curva tipo 2 também possui a característica de representar o comportamento de sorção de produtos solúveis. A tipo 3 é denominada como isoterma de Flory-Huggins, sendo obtida pela adsorção de um solvente ou plastificante, como o glicerol, em uma temperatura superior a temperatura de transição vítrea. A isoterma classificada como tipo 4 retrata a adsorção que ocorre em um sólido hidrofílico dilatável até que a hidratação máxima dos seus sítios seja alcançada (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003). A curva tipo 5 é designada como isoterma de adsorção de multicamadas BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Essa isoterma descreve, por exemplo, a adsorção de vapor de água no carvão e está relacionada com as isotermas dos tipos 2 e 3 (MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003).

Figura 3 - Tipos de isotermas de sorção.



Fonte: Brunauer; Emmett e Teller (1938).

De acordo com Damodaran e Parkin (2019), a isoterma de sorção mais comumente encontrada em produtos alimentícios é a isoterma do tipo 2 (FIGURA 3). Entretanto, alimentos com altos teores de substâncias solúveis de baixa massa molar, como açúcares (frutas, produtos de confeitaria e extrato de café) e que possuem pequenas quantidades de materiais poliméricos hidrofílicos pouco solúveis podem apresentar um formato de J, comportamento típico de isoterma do tipo 3 (FIGURA 3).

Existem muitos trabalhos reportados na literatura sobre isotermas de adsorção de água em frutas em pó, o que demonstra a importância de se estudar o comportamento de sorção de água em alimentos desidratados. No Quadro 1 estão dispostos os artigos científicos encontrados sobre isotermas de adsorção de polpa de frutas em pó pelas plataformas de busca.

Quadro 1 - Trabalhos de isotermas de adsorção de polpas de frutas em pó

Produto	Temperatura (°C)	Referência
Polpa de abacate em pó	25	(STEPIEN; WITCZAK; WITCZAK, 2020)
Polpa de goiaba em pó	35 e 45	(MACIEL <i>et al.</i> , 2020)
Polpa de medronho em pó	20, 30 e 40	(AKSIL <i>et al.</i> , 2019)
Polpa de graviola em pó.	25, 30, 35 e 40	(CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2018)
Polpa de seriguela em pó	20, 30 e 40	(LINS <i>et al.</i> , 2017)
Polpa de mangaba em pó	25, 30, 35 e 40	(CONEGERO <i>et al.</i> , 2017)
Polpa de tamarindo em pó	20, 30, 40 e 50	(MUZAFFAR; KUMAR, 2016)
Polpa de acerola em pó	25, 35 e 45	(RIBEIRO; COSTA; AFONSO, 2016)
Polpa de cajá em pó	25, 30, 35 e 40	(NETO <i>et al.</i> , 2015)
Polpa de borojó em pó	25, 35 e 45	(RODRÍGUEZ-BERNAL <i>et al.</i> , 2015)
Polpa de goiaba em pó	25, 30, 35 e 40	(SANTOS <i>et al.</i> , 2014)
Polpa de manga em pó	25, 30 e 35	(MOREIRA <i>et al.</i> , 2013)
Polpa de pitaya em pó	15, 25, e 35	(APONTE; COCK; LA PAVA, 2011)
Polpa de sapoti em pó	23	(OLIVEIRA; AFONSO; COSTA, 2011)
Polpa de maracujá em pó	20, 30, 40 e 50	(PEDRO; ROMERO; TELIS, 2010)
Polpa de borojó em pó	20	(MOSQUERA; MORAGA; NAVARRETE, 2010)
Polpa de açaí em pó	25	(TONON <i>et al.</i> , 2009)

Fonte: Da Autora (2021).

2.4 Modelos matemáticos para isotermas de sorção

Os modelos matemáticos são empregados para ajustar os dados experimentais obtidos para a construção das isotermas de sorção. Eles podem ser teóricos, empíricos ou semi-empíricos, sendo a maioria deles empíricos. Seus equacionamentos fornecem informações essenciais sobre os fenômenos de sorção como conteúdo de umidade na monocamada, constante relacionada ao calor líquido de sorção e a influência da temperatura no processo. É importante ressaltar também que não existe um modelo geral que descreva adequadamente os dados de isotermas de sorção de água em todos os alimentos, por isso é essencial um estudo aprofundado para a escolha do melhor modelo que represente o sistema alimentício específico (MARCINKOWSKI, 2006; PARK *et al.*, 2008). Dentre os vários modelos, apresentam-se aqui os modelos de BET (modelo de dois parâmetros) e o de GAB, de três parâmetros.

2.4.1 Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O modelo teórico de Brunauer-Emmett-Teller (BET), representado pela Equação 3, foi desenvolvido em 1938 e é um dos mais utilizados para descrever fenômenos de sorção.

$$\frac{M_{eq}}{M_0} = \frac{C a_w}{(1-a_w)(1-a_w+Ca_w)} \quad (3)$$

onde: M_{eq} : teor de umidade de equilíbrio (kg de água/ kg de matéria seca), M_0 : teor de umidade da monocamada (kg de água/ kg de matéria seca), C : constante relacionada ao calor líquido de sorção da região da monocamada, a_w : atividade de água.

A equação de BET (EQUAÇÃO 3) fornece um bom ajuste para isotermas do tipo II e III e para uma faixa de atividade de água entre 0,05 e 0,5. Apesar do modelo BET ser amplamente utilizado, seu embasamento teórico tem sido questionado devido às considerações de que a taxa de condensação na primeira camada é igual a taxa de evaporação da segunda camada, de que a energia de ligação de todas as moléculas de água na camada primária é a mesma e de que a energia de ligação das camadas posteriores à primeira camada é idêntica a da água pura (AL-MUHTASEB; McMINN; MAGEE, 2002; EBADI; MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009; RIZVI, 2005).

O teor de umidade da monocamada (M_0) é um importante parâmetro estimado pelos modelos de BET e GAB e representa a quantidade de água que é fortemente adsorvida em locais específicos, como grupos polares e iônicos, na superfície do material adsorvente. É considerado um valor crítico para assegurar a estabilidade física e química de alimentos

desidratados, pois igual ou abaixo desse teor as taxas de reações de deterioração são mínimas (ALPIZAR-REYES *et al.*, 2017; PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006). Segundo Quirijns *et al.* (2005), a umidade da monocamada (M_0) é afetada pela temperatura e geralmente, em produtos secos, ela tende a diminuir com o aumento dessa grandeza, devido as mudanças físicas e químicas provocadas pela variação térmica que podem gerar uma redução do número de sítios ativos disponíveis para ligação.

A constante C relacionada ao calor líquido de sorção, que também aparece nos modelos de BET e GAB, é estabelecida como sendo a razão entre a função de partição das moléculas de água sorvidas na monocamada e a função de partição das moléculas de água sorvidas nas multicamadas. É uma medida praticamente de natureza entálpica, que reflete a intensidade da ligação entre as moléculas de água e os sítios de ligação primários na superfície do sólido. Dessa forma, maiores valores dessa constante estão relacionados com maiores forças de interação da água na monocamada e com maiores diferenças entre a entalpia da monocamada e a entalpia das multicamadas (QUIRIJNS *et al.*, 2005).

2.4.2 Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)

Com o intuito de aprimorar as teorias de Langmuir e BET, o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) foi desenvolvido. Esse modelo é considerado o mais versátil por possuir uma constante adicional (K), resultando em uma equação constituída por três parâmetros com significados físicos (EQUAÇÃO 4). Essa terceira constante (K) foi introduzida assumindo que os estados das moléculas de sorbato na segunda e nas camadas superiores são iguais, mas diferem das moléculas no estado líquido (TIMMERMANN; CHIRIFE; IGLESIAS, 2001).

$$\frac{M_{eq}}{M_0} = \frac{CKa_w}{(1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w)} \quad (4)$$

onde: M_{eq} : teor de umidade de equilíbrio (kg de água/ kg de matéria seca), M_0 : teor de umidade da monocamada (kg de água/ kg de matéria seca), C : parâmetro adimensional GAB relacionado ao calor de sorção da região da monocamada, a_w : atividade de água, K : parâmetro adimensional GAB relacionado ao calor de sorção da região de multicamadas.

A constante K é a medida da interação das moléculas de água na região de multicamadas com a matriz adsorvente. Normalmente, o valor de K , encontra-se entre os valores de energia das moléculas na monocamada e da água líquida. Para que o modelo de

GAB seja considerado adequado, o parâmetro K precisa ser menor que 1, pois se essa constante for igual a 1, as moléculas de água nas camadas superiores a monocamada não são consideradas estruturadas nas multicamadas, possuindo comportamento de água pura, como suposto na equação de BET (EQUAÇÃO 3). Já se K for maior que 1 a isoterma de sorção será infinita atingindo valores de atividade de água maiores que 1, o que é fisicamente incorreto (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006).

As constantes C e K são relacionadas às entalpias de sorção conforme as Equações 5 e 6, respectivamente. Essas equações também expressam a influência da temperatura.

$$C = c_0 \exp \left[\frac{H_m - H_n}{RT} \right] \quad (5)$$

$$K = k_0 \exp \left[\frac{H_l - H_n}{RT} \right] \quad (6)$$

onde: c_0 e k_0 : são fatores entrópicos de acomodação, H_m : entalpia de sorção molar da monocamada (kJ/mol), H_n : entalpia de sorção molar das multicamadas (kJ/mol), H_l : entalpia de sorção molar de condensação da água pura (kJ/mol).

O modelo GAB possui algumas vantagens como sua capacidade em descrever o comportamento de sorção de alimentos em uma ampla faixa de atividade de água ($0 < a_w < 0,9$), possuir uma base teórica factível, equacionamento simples, além de possibilitar avaliar o efeito da temperatura através das equações do tipo Arrhenius (CHIRIFE *et al.*, 1992; TIMMERMANN; CHIRIFE, 1991; RIZVI, 2005).

2.5 Abordagem termodinâmica do processo de adsorção

A determinação das propriedades termodinâmicas como energia livre de Gibbs, entalpia (diferencial e integral) e entropia (diferencial e integral) a partir das isotermas possibilita uma compreensão mais completa do fenômeno de adsorção de umidade, pois fornece mais informações sobre esse mecanismo, como a natureza do processo de adsorção, ou seja, se a adsorção de água ocorre de forma espontânea ou não espontânea, além de informações sobre a afinidade do produto pela água, as forças envolvidas no processo de sorção e o nível de ordem ou desordem do processo pelo qual o sistema passa.

2.5.1 Energia livre de Gibbs

Em 1883, o físico-químico Willard Gibbs desenvolveu o conceito de energia livre de Gibbs. Essa função termodinâmica expressa à máxima energia líquida liberada para realizar trabalho útil em condições de pressão e temperatura constantes. Essa energia é resultante da variação de energia livre do sistema durante a mudança de estado (BASTOS; RODRIGUES; SOUZA, 2011; FIOROTTO, 2014).

A energia livre de Gibbs está relacionada com as propriedades termodinâmicas entalpia e entropia, conforme Equação 7. E o sinal de sua variação indica a espontaneidade de uma reação, de modo que um processo espontâneo é caracterizado por uma variação negativa da energia livre de Gibbs, enquanto um processo não espontâneo apresenta variação positiva. Portanto, como a energia livre de Gibbs é definida como sendo a quantidade máxima de energia liberada, sempre que houver absorção dessa energia livre em um processo, este será caracterizado como não espontâneo e a variação da energia de Gibbs será positiva (BASTOS; RODRIGUES; SOUZA, 2011; FIOROTTO, 2014).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Ao avaliar o fenômeno de sorção de um produto alimentício, a energia livre de Gibbs pode ser entendida também como sendo uma propriedade termodinâmica que representa a afinidade do material alimentar com a água. A variação da energia livre de Gibbs durante o processo de transferência de água entre o produto e seus arredores expressa a quantidade de energia necessária para transportar moléculas de água presentes no ar para a superfície sólida ou vice-versa. Essa quantidade de energia requerida indica o quanto de trabalho deverá ser realizado pelo sistema para que ocorra o processo de adsorção ou dessorção. O processo atinge o equilíbrio quando a variação da energia livre de Gibbs é igual à zero (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

2.5.2 Entalpia e entropia

A entalpia é uma função de estado termodinâmica que corresponde à quantidade transferida de calor entre o sistema e sua vizinhança durante mudança de estado a pressão constante. Considerando um sistema constituído por água e material alimentar, a variação de entalpia expressa as mudanças de energia que ocorrem na interação das moléculas de água

com os constituintes do produto durante o processo de sorção. Essa propriedade também pode estar relacionada com as forças de ligação ou repulsão em um sistema. Variações entálpicas negativas indicam que as forças envolvidas no mecanismo de sorção são de ligação. Por outro lado, variações de entalpia positivas significam que as forças são repulsivas (BASTOS; RODRIGUES; SOUZA, 2011; APOSTOLOPOULOS; GILBERT, 1990).

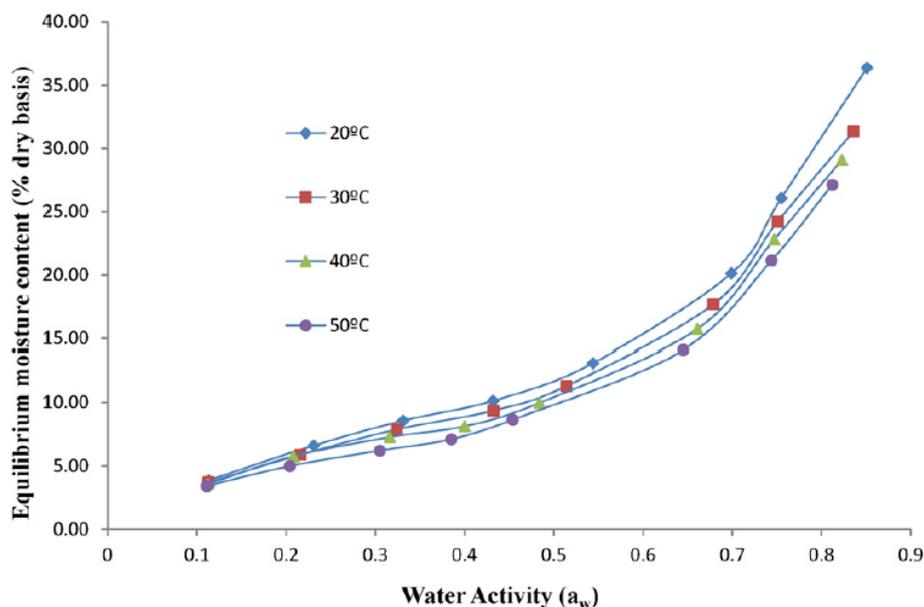
Segundo Bastos, Rodrigues e Souza (2011), a entropia é uma função de estado que representa a capacidade de um sistema trocar calor por unidade de temperatura. Ela foi definida por Clausius em 1854. Do ponto de vista do fenômeno de sorção que ocorre em um alimento, as variações de entropia estão associadas aos arranjos espaciais na interface adsorvente-água em um estado definido. Dessa forma, a variação de entropia pode descrever o grau de ordem ou desordem de um processo pelo qual o sistema (água e produto alimentício) passa. Mudanças no sistema que o levam a uma configuração mais estruturada estão relacionadas com gradientes de entropia negativos, em contrapartida, mudanças no sistema que resultam em configurações mais desordenadas, indicam variações de entropia positivas. A determinação dessa propriedade é importante para interpretar processos de hidratação, dissolução, cristalização e intumescimento (APOSTOLOPOULOS; GILBERT, 1990).

As quantidades diferenciais dessas propriedades termodinâmicas são quantitativas ao passo que as quantidades integrais propiciam uma interpretação qualitativa do processo de adsorção ou dessorção (RIZVI, 2005).

3 METODOLOGIA

Dentre os trabalhos apresentados no Quadro 1, o de Muzaffar e Kumar (2016) foi o escolhido para determinar as propriedades termodinâmicas. Muzaffar e Kumar (2016) estudaram as isotermas de adsorção de água na polpa de tamarindo em pó, formulada com 25% de proteína isolada de soja, obtida pela técnica *spray drying*. Eles determinaram as isotermas de adsorção de água no pó nas temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C e 50°C, exemplificadas na Figura 4, utilizando a técnica gravimétrica.

Figura 4 - Isotermas de adsorção do pó da polpa de tamarindo.



Fonte: Muzaffar e Kumar (2016).

Muzaffar e Kumar (2016) constataram que o modelo matemático que melhor representou as isotermas de adsorção foi o de GAB (EQUAÇÃO 4). Sendo assim, os parâmetros de GAB encontrados pelos autores para cada temperatura avaliada, foram utilizados na obtenção das propriedades termodinâmicas e estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros estimados pelo modelo de GAB.

Temperatura (°C)	M_0 (kg de água/ kg de pó)	C (-)	K (-)
20	7,7031	6,5691	0,9375
30	7,2252	6,4869	0,9357
40	6,3523	8,1833	0,9619
50	5,6038	8,3491	0,9875

Fonte: Muzaffar e Kumar (2016).

Os procedimentos adotados para calcular as propriedades termodinâmicas seguiram o método de Othmer (1940), supondo um sistema idealizado, em que a adsorção de água ocorre em um sólido inerte, visto que o equilíbrio entre as moléculas de água adsorvidas no sólido e as moléculas de água circundantes no estado vapor é atingido. Foi assumido também que o processo ocorreu em baixa pressão, considerando assim que o vapor d'água comportou-se como um gás ideal que se adsorve sobre a superfície do produto (LIÉBANES *et al.*, 2006).

3.1 Energia livre de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada pela Equação 8.

$$\Delta G = RT \ln(a_w) \quad (8)$$

em que: R : constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T : temperatura absoluta (K); a_w : atividade de água (adimensional). A Equação 8 expressa a mudança da energia livre com a temperatura (IGLESIAS; CHIRIFE; VIOLLAZ, 1976).

3.2 Propriedades diferenciais

A razão entre a entalpia diferencial total de adsorção de água e a entalpia de condensação da água pura foi determinada conforme Equação 9.

$$\frac{d \ln P_v}{d \ln P_v^0} = \frac{(H_v^{dif})_T}{(H_v^0)_T} \quad (9)$$

sendo: P_v : pressão de vapor de água no adsorvente (Pa); P_v^0 : pressão de vapor de água pura na temperatura de sorção (Pa); $H_v^{dif}(T)$: calor isostérico diferencial total de adsorção de água ou entalpia diferencial total de adsorção de água (J mol^{-1}); $H_v^0(T)$: entalpia de condensação da água pura (J mol^{-1}).

Como todos os termos da Equação 9 são dependentes da temperatura, ela foi integrada em relação a um teor de umidade de equilíbrio (M_{eq}) mantido constante na faixa de temperatura avaliada, como demonstrado na Equação 10.

$$\ln(P_v) = \left(\frac{H_v^{dif}(T)}{H_v^0(T)} \right)_{M_{eq}} \ln(P_v^0) + C_1 \quad (10)$$

onde: C_1 é uma constante de adsorção resultante da integração da Equação 9.

Como a relação entre a entalpia diferencial total de adsorção e a entalpia de condensação da água pura permaneceu constante na faixa de temperatura avaliada, o gráfico de $\ln(P_v)$ versus $\ln(P_v^0)$ apresentou um comportamento linear. Dessa forma, a razão entre a entalpia diferencial total de adsorção (H_v^{dif}) e a entalpia de condensação da água pura (H_v^0) é a inclinação da reta, sendo obtida por regressão linear.

A pressão de vapor da água pura (P_v^0) foi determinada pela Equação 11.

$$\ln\left(\frac{P_v^0}{R}\right) = \frac{A+BT+CT^2+DT^3+ET^4}{FT-GT^2} \quad (11)$$

onde: $R = 22105649,25$; $A = -27405,53$; $B = 97,54$; $C = -0,15$; $D = 0,126 \times 10^{-3}$; $E = -0,485 \times 10^{-7}$; $F = 4350$; $G = 0,394 \times 10^{-2}$ e $T =$ temperatura (K).

Sabe-se pelo conceito de atividade de água que a pressão de vapor de água no adsorvente (P_v) corresponde à multiplicação da pressão de vapor da água pura pela atividade de água. Assim, a pressão de vapor de água no adsorvente foi encontrada utilizando a Equação 12.

$$P_v = P_v^0 a_w \quad (12)$$

Os valores de entalpia de condensação da água pura foram obtidos pela Equação 13, expressa em função da temperatura, proposta por Wexler (1976).

$$H_v^0(T) = 6.15 \times 10^4 - 94.14 \times T + 17.74 \times 10^{-2}T^2 - 2.03 \times 10^{-4}T^3 \quad (13)$$

Obtidos os valores da entalpia diferencial total de adsorção e da entalpia de condensação da água pura, o calor isostérico diferencial líquido ou a variação da entalpia diferencial líquida foi calculado empregando a Equação 14 (BERISTAIN; GARCIA; AZUARA, 1996; IGLESIAS; CHIRIFE; VIOLLAZ, 1976). Essa propriedade diferencial foi determinada para as quatro temperaturas (20°C, 30°C, 40°C e 50°C).

$$(-\Delta H_{dif}) = \left(\frac{H_v^{dif}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right)_{Meq} H_v^0(T) \quad (14)$$

A relação entre a energia livre de Gibbs, a variação da entalpia diferencial e entropia diferencial é estabelecida pela Equação 15.

$$\Delta G = (\Delta H_{dif})_T - T(\Delta S_{dif})_T \quad (15)$$

sendo: ΔG : variação da energia livre de Gibbs (J mol^{-1}).

Substituindo a Equação 8 na Equação 15 e rearranjando-a, a Equação 16 foi obtida. A Equação 16 permitiu encontrar a variação da entropia diferencial.

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

onde: $S_S = (\partial S / \partial N)_{T,P}$: entropia diferencial molar da água adsorvida ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); S : entropia total da água adsorvida ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); N : número de moles de água adsorvida; S_L : entropia molar da água pura em equilíbrio com o vapor ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

3.3 Propriedades integrais

A variação da entalpia integral foi calculada usando uma equação semelhante à utilizada para determinar a variação de entalpia diferencial, entretanto, ao invés de manter o teor de umidade de equilíbrio constante, nesse equacionamento a propriedade que não variou na faixa de temperatura avaliada foi a pressão de difusão (\emptyset), conforme Equação 17 (SILVA *et al.*, 2014).

$$(-\Delta H_{int}) = \left(\frac{H_v^{int}(T)}{H_v^0(T)} - 1 \right) H_v^0(T) \quad (17)$$

onde: $H_v^{int}(T)$: entalpia integral total da água adsorvida (J mol^{-1}); $H_v^0(T)$: entalpia de condensação da água pura (J mol^{-1}).

A pressão de difusão, também denominada potencial de superfície (\emptyset), é definida como sendo o excesso de energia livre superficial e pode fornecer informações sobre o aumento da tensão superficial nos sítios de sorção em decorrência das moléculas adsorvidas (FASINA; AJIBOLA; TYLER, 1999). Ela pode ser estimada empregando um método analítico proposto por Iglesias, Chirife e Viollaz (1976), expresso pela Equação 18.

$$\emptyset = \frac{K_B T}{A_m} \int_0^{a_w} \frac{\theta}{a_w} da_w \quad (18)$$

onde: \emptyset é a pressão de difusão (J/m^2); K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); T é a temperatura (K); A_m é a área superficial de uma molécula de água ($1,06 \times 10^{-19} \text{ m}^2$); θ é a razão entre o teor de umidade de equilíbrio (M_{eq}) e o teor de umidade da monocamada (M_0) obtida pelo modelo matemático GAB e a_w é a atividade de água.

Como a integral da Equação 18 seria indeterminada se a atividade de água (a_w) fosse igual a 0, o limite inferior da integral foi convencionado a equivaler 0,05. Substituindo o modelo de GAB (EQUAÇÃO 4) na Equação 18 e integrando-a, a Equação 19 foi obtida, sendo esta adotada para estipular a pressão de difusão.

$$\emptyset = \frac{K_B T}{A_m} \ln \left[\frac{1 + CK a_w - K a_w}{1 - K a_w} \right]_{0,05}^{a_w} \quad (19)$$

sendo: K e C : constantes da equação de GAB.

A variação da entropia integral também foi obtida de modo semelhante ao obtido para a variação da entropia diferencial. Com o valor da variação da entalpia integral já determinado, a Equação 20 foi aplicada para encontrar a variação da entropia integral.

$$(\Delta S_{int})_T = S_s - S_L = \frac{(\Delta H_{int})_T}{T} - R \ln(a_w) \quad (20)$$

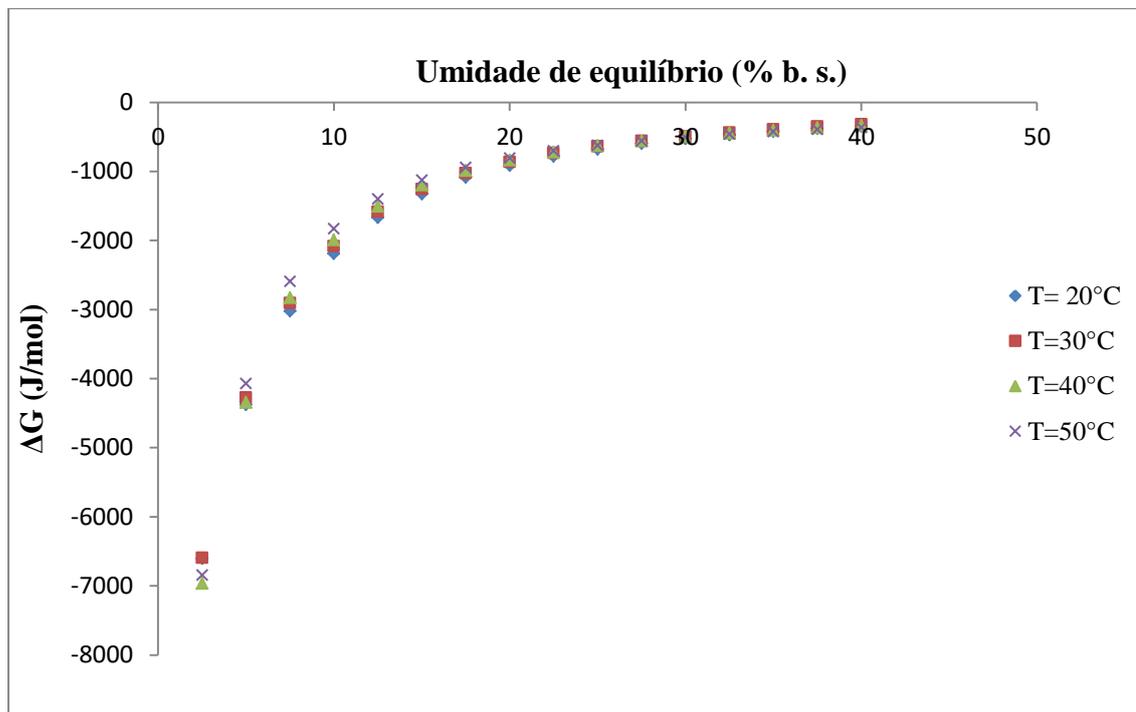
onde: $S_s = S/N$: entropia integral molar da água adsorvida ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); S : entropia integral total da água adsorvida ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); N : número de moles de água adsorvida; S_L : entropia molar de condensação da água pura ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Energia livre de Gibbs

Os resultados da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) encontrados pela Equação 8 (APÊNDICE A) para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C do processo de adsorção de água no pó de tamarindo foram plotados na Figura 5, em função do teor de umidade de equilíbrio, em um intervalo de 2,5 a 40 kg de água/ kg de produto seco.

Figura 5 - Variação da energia livre de Gibbs em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.



Fonte: Da Autora (2021).

Pela Figura 5, verifica-se que a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) aumenta com o aumento da umidade de equilíbrio. Pode-se constatar também que todos os valores de ΔG obtidos são negativos, o que demonstra que o fenômeno de adsorção de água no pó de tamarindo é espontâneo. De acordo com Bhattacharya *et al.* (2008), menores valores de energia livre de Gibbs, indicam maior espontaneidade, o que torna o processo mais energeticamente favorável. Logo, percebe-se na Figura 5, que em maiores conteúdos de umidade de equilíbrio a capacidade que o pó tem de adsorver água é reduzida, ou seja, a adsorção é menos espontânea, pois nessas condições maiores valores de ΔG são observados. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de que nos níveis de maior teor de água, ocorreu a formação de multicamadas de moléculas de água na matriz alimentar, resultando em menos locais disponíveis para sorção (SILVA *et al.*, 2014). Cano-Higueta *et al.* (2015), Peñaloza *et al.* (2013) e Zapata, Rojano e Cortés (2014) também obtiveram uma tendência semelhante ao analisarem a variação da energia livre de Gibbs em relação a umidade de equilíbrio de pó de polpa de manga, do pó da polpa de graviola e da polpa em pó de maracujá-banana, respectivamente.

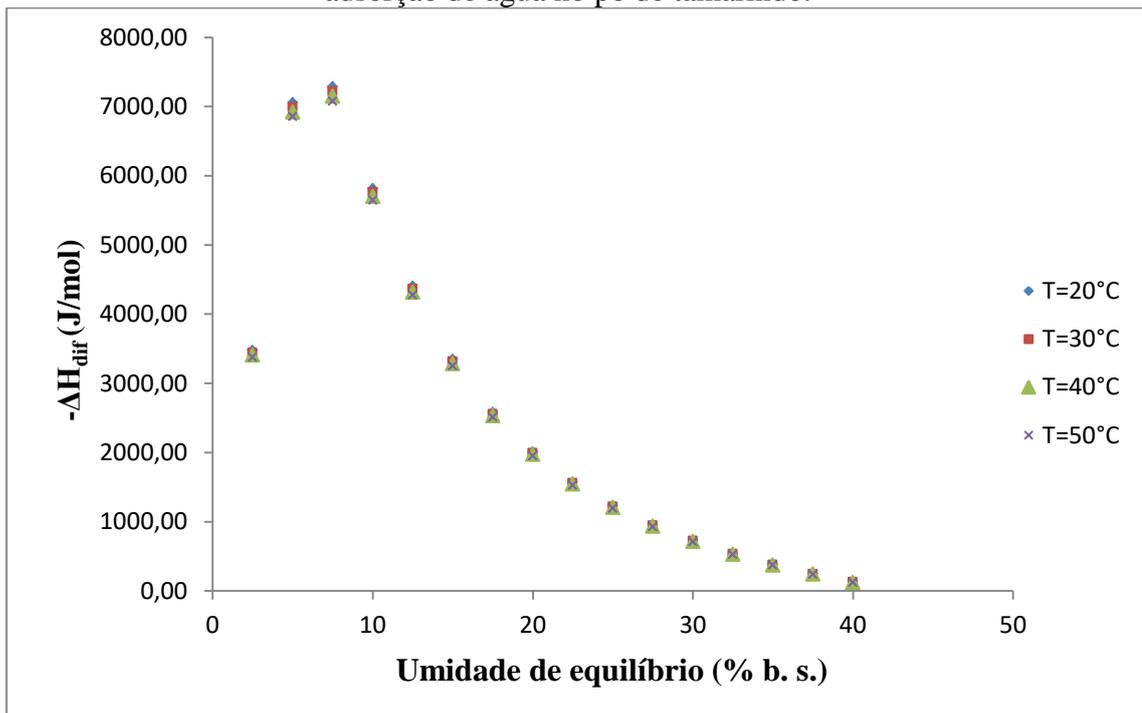
Para a maioria dos pontos, na região de menor umidade de equilíbrio, representados na Figura 5, a maior temperatura (50°C) avaliada apresentou maiores valores de ΔG , indicando

que nessa circunstância a adsorção das moléculas de água a superfície do sólido processa-se com mais dificuldade do que para menores temperaturas, isso ocorre porque quanto mais elevada à temperatura, maior é a agitação molecular, em consequência do estado de maior energia, logo, as forças de interação entre o adsorvente (alimento) e o adsorbato (água) diminuem com o aumento da temperatura nessa região (SILVA *et al.*, 2014).

4.2 Propriedades diferenciais

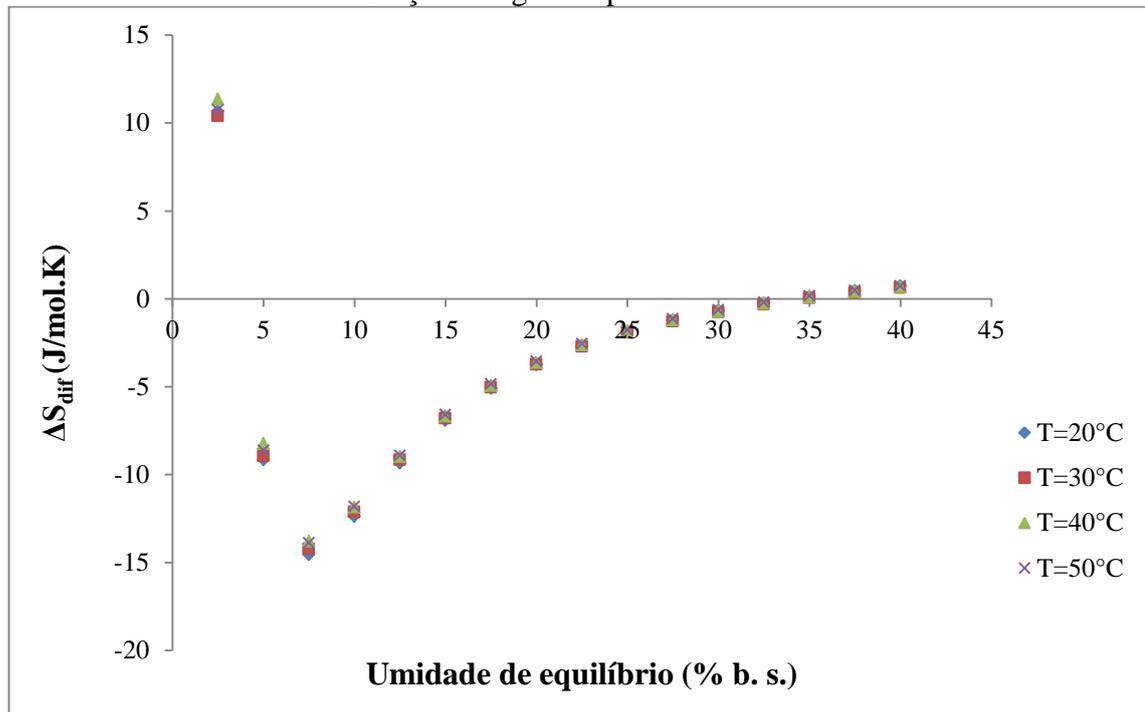
As propriedades diferenciais, entalpia e entropia, determinadas através das Equações 14 e 16 (APÊNDICE A) para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C do processo de adsorção de água no pó de tamarindo estão representadas em função da umidade de equilíbrio, em uma faixa de 2,5 a 40 kg de água/ kg de sólido seco, nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6 - Variação da entalpia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.



Fonte: Da Autora (2021).

Figura 7 - Variação da entropia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.



Fonte: Da Autora (2021).

Da Figura 6 é possível perceber que as variações da entalpia diferencial ($-\Delta H_{\text{dif}}$) possuem inicialmente um comportamento crescente, com o aumento da umidade de equilíbrio, alcançando valores máximos absolutos de 7291,09; 7220,72; 7150,12 e 7079,07 J/mol para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente, equivalentes a uma umidade de equilíbrio de 7,5 kg de água/ kg de sólido seco. Após atingir os pontos máximos, as variações da entalpia diferencial diminuem exponencialmente à medida que o teor de umidade de equilíbrio aumenta, obtendo magnitudes mínimas de entalpia de 128,11; 126,88; 125,64 e 124,39 J/mol para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente, as quais correspondem a uma umidade de equilíbrio de 40 kg de água/ kg de material seco. Bonilla *et al.* (2010), Pérez-Alonso *et al.* (2006) e Rodríguez-Bernal *et al.* (2015) relataram que o aumento inicial da entalpia está relacionado com o inchaço da matriz alimentar que pode ocorrer com o acréscimo da umidade de equilíbrio. Esse inchaço pode provocar o surgimento de novos sítios de adsorção de água de alta energia, sendo que a entalpia diferencial em um processo de adsorção é uma medida da força de interação entre a água e o produto, portanto, quanto menor a mobilidade das moléculas de água, ou seja, quanto mais fortemente essas moléculas estiverem ligadas ao alimento, maior será o valor de ($-\Delta H_{\text{dif}}$) em módulo. Desse modo, os valores máximos da variação da entalpia diferencial expressam os maiores requisitos de energia em cada temperatura, pois correspondem as condições de maior

interação água-sólido (MCMINN; MAGEE, 2003). Já o decréscimo acentuado da entalpia com o aumento do teor de umidade, logo após o pico, decorre, pois menos locais ativos estarão disponíveis para a adsorção das moléculas de vapor de água, originando-se a formação de multicamadas (KAYA; KAHYAOGU, 2006).

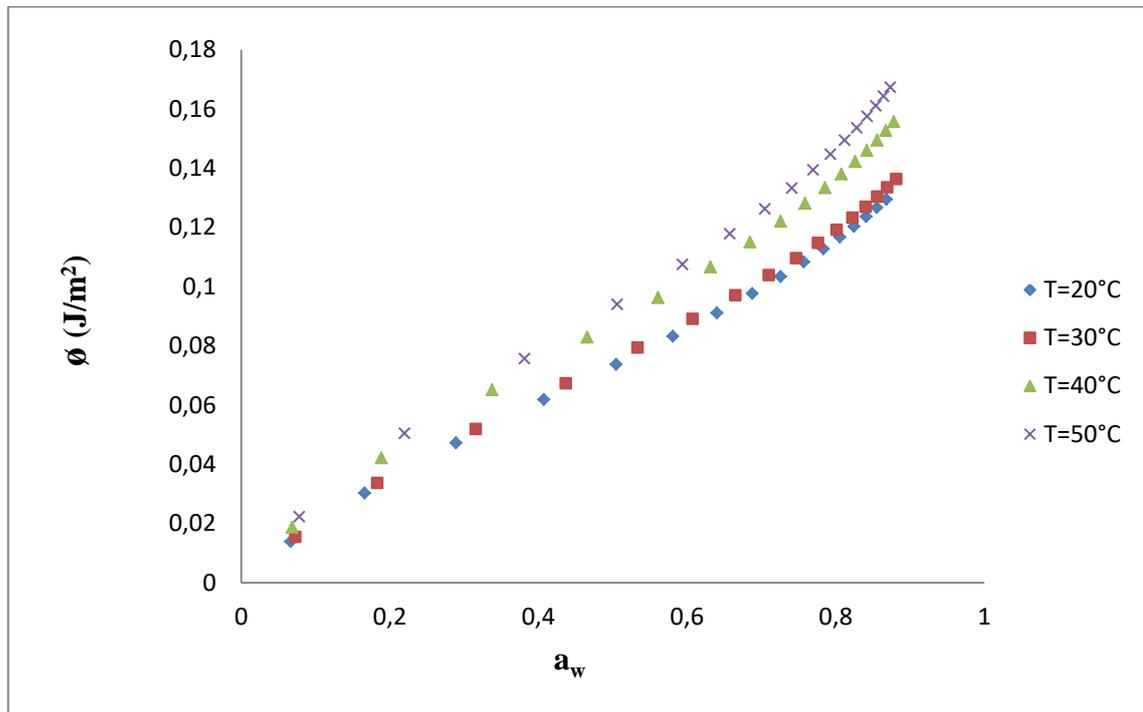
A Figura 7 demonstra que a variação da entropia diferencial obtida para cada temperatura decresceu até um ponto mínimo (-14,56; -14,24; -13,80; -13,89 J/ mol.K para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, nessa ordem) e em seguida aumentou até valores próximos de zero (0,74; 0,63; 0,68; 0,74 J/mol.K para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente) com o incremento da umidade. Segundo McMinn e Magee (2003), a zona de entropias mínimas ocorre em torno do valor da umidade da monocamada, quando há forte interação da água com a matriz adsorvente e o subsequente aumento de ΔS_{dif} com a elevação da umidade de equilíbrio, indica que as moléculas de água encontram-se menos fortemente sorvidas, em consequência da formação de multicamadas.

Comportamentos similares foram encontrados por Rodríguez-Bernal *et al.* (2015) ao estudarem a variação dessas propriedades (entalpia e entropia diferencial) em função da atividade de água para três fases (líquida, média e sólida) da polpa em pó de borojó e para uma formulação constituída da mistura das três fases da fruta com goma-arábica. Os autores relataram que as fases da polpa de borojó foram obtidas por um processo de centrifugação.

4.3 Propriedades integrais

Para determinar as propriedades integrais foi necessário primeiramente estipular a pressão de difusão utilizando a Equação 19. Os resultados da pressão de difusão (\emptyset) em função da atividade de água (APÊNDICE A) para cada temperatura (20, 30, 40 e 50°C) estão representados graficamente na Figura 8.

Figura 8 - Pressão de difusão em função da atividade de água para adsorção de água no pó de tamarindo.

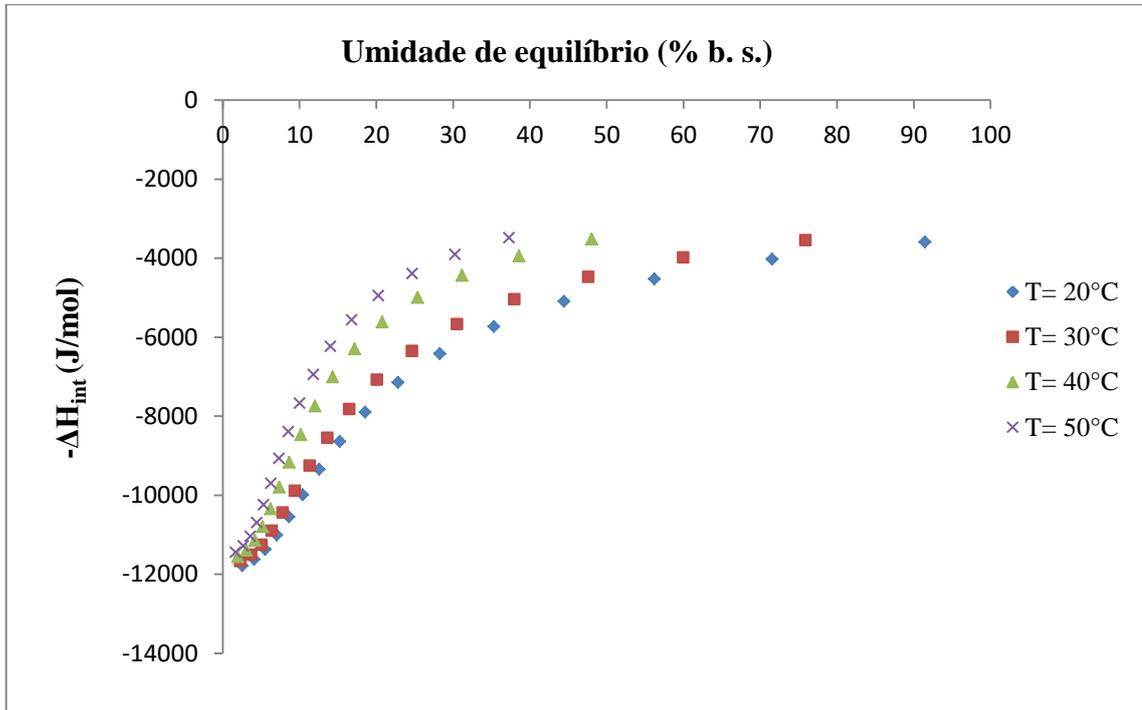


Fonte: Da Autora (2021).

Verifica-se na Figura 8, que as pressões de difusão (ϕ) aumentaram com o aumento da atividade de água para todas as temperaturas estudadas. Além disso, pode-se observar que para uma mesma atividade de água, os valores de pressão de difusão foram maiores para as temperaturas mais elevadas. Tao *et al.* (2018) também observaram uma tendência crescente da pressão de difusão com o aumento da atividade de água e da temperatura para pós de suco de mirtilo contendo 8% de proteína de soro de leite isolada e pó de mirtilo puro.

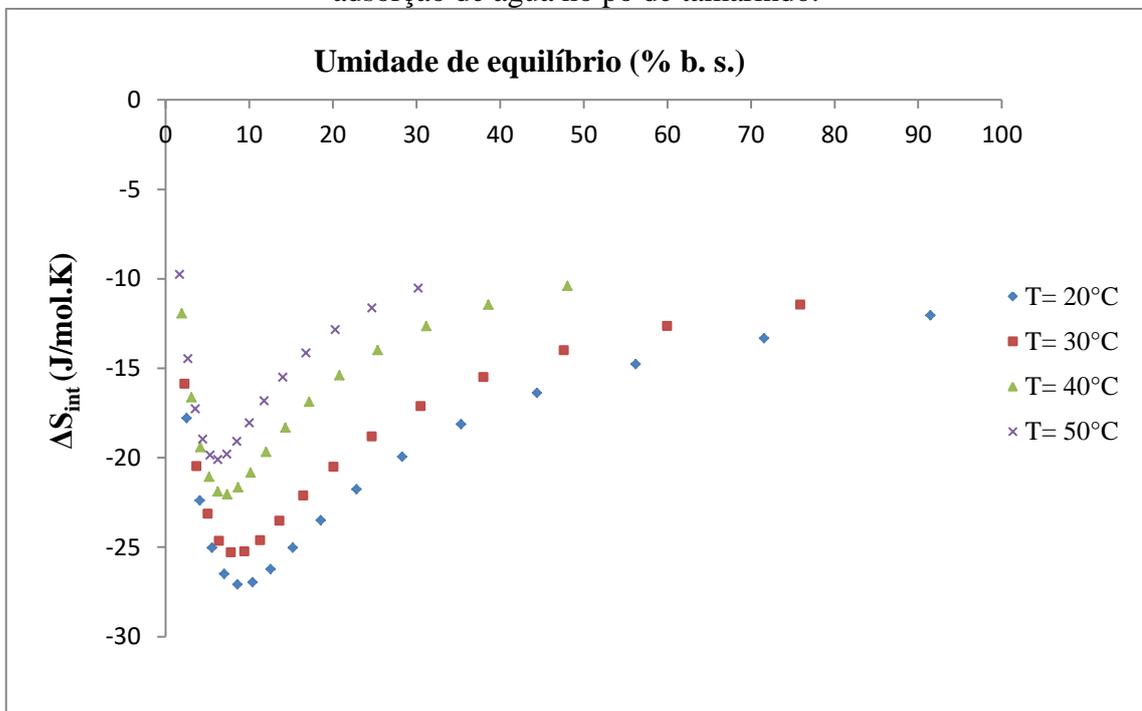
Após conhecer como a pressão de difusão varia com a atividade de água e a temperatura, a entalpia e entropia integral foram obtidas mantendo essa propriedade constante na faixa de temperatura avaliada. As quantidades integrais (entalpia e entropia) determinadas utilizando as Equações 17 e 20 (APÊNDICE A), respectivamente, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C em função do teor de umidade de equilíbrio estão dispostas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9 - Variação da entalpia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.



Fonte: Da Autora (2021).

Figura 10 - Variação da entropia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.



Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 9, constata-se que para valores mais elevados de umidade de equilíbrio, menores variações de entalpia integral ($-\Delta H_{int}$) são evidenciadas, considerando valores

absolutos. Verifica-se também que todos os valores de $(-\Delta H_{\text{int}})$ são negativos, demonstrando que esse processo libera calor, ou seja, é exotérmico, o que já era esperado, uma vez que as forças envolvidas no fenômeno de adsorção são de ligação. Resultados semelhantes foram reportados por Alpizar-Reyes *et al.* (2017), Tao *et al.* (2018), Rodríguez-Bernal *et al.* (2015) e Hassan *et al.* (2020) ao estimarem valores de ΔH_{int} em um intervalo de umidade de equilíbrio para mucilagem de sementes de tamarindo desidratada, pós de mirtilo produzidos através do suco da fruta, para polpa em pó de borojó e pó de tâmara, respectivamente.

Os resultados das variações de entropia integrais (ΔS_{int}) apresentados na Figura 10 decrescem até um ponto mínimo para cada temperatura analisada e em seguida aumentam, com a elevação da umidade de equilíbrio, exibindo um perfil parabólico. Segundo Togrul e Arslan (2007), o decréscimo inicial das variações de entropia integral está associado a perda de liberdade rotacional e/ou redução do grau de aleatoriedade das moléculas de água, conforme os sítios ativos mais prontamente disponíveis se tornam saturados, fazendo com que os locais de sorção que promovem ligações mais fortes das moléculas de água com o produto alimentício sejam preenchidos. O consecutivo aumento dessas variações indica que as moléculas de água encontram-se com maior mobilidade, ou seja, suas ligações com o alimento são menos intensas, em virtude das multicamadas formadas (TOGRUL; ARSLAN, 2007).

Os valores obtidos de ΔS_{int} foram todos negativos, apontando que a adsorção das moléculas de água no pó de tamarindo ocorre em um nível mais ordenado. Comportamento análogo foi obtido por Alpizar-Reyes *et al.* (2017), Cano-Higueta *et al.* (2015) e Rodríguez-Bernal *et al.* (2015) para mucilagem de sementes de tamarindo desidratada, pós de polpa de manga e polpa em pó de borojó.

Pela Figura 10, pode-se averiguar também que os teores de umidade referentes aos menores valores de variação de entropia (8,60; 7,82; 7,37 e 6,26 kg de água/kg de material seco para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente) são próximos dos teores de umidade da monocamada encontrados por Muzaffar e Kumar (2016) para o pó de tamarindo aplicando o modelo matemático de GAB (7,70; 7,22; 6,35 e 5,60 kg de água/ kg de material seco para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente). Assim, para esse processo recomenda-se que a umidade do pó de tamarindo seja mantida a 8,60; 7,82; 7,37 e 6,26 % em base seca, quando submetido a temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, respectivamente, pois como comprovado a condição de entropia integral mínima corresponde a teores de umidade em torno da monocamada, circunstância em que o produto apresenta maior estabilidade, devido à alta intensidade de ligação do adsorbato com o adsorvente, que possibilita um

arranjo mais estruturado das moléculas de água, de forma que estas ficarão menos suscetíveis a participar de reações de deterioração (PÉREZ-ALONSO *et al.*, 2006). Esses teores de umidade de máxima estabilidade do produto (8,60; 7,82; 7,37 e 6,26 % b.s) referem-se aos valores de atividade de água de 0,3432; 0,3324; 0,3300 e 0,3038, respectivamente.

5 CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos pode-se atestar que a adsorção de água no pó da polpa de tamarindo é um processo espontâneo e exotérmico, já que os valores de variação de energia livre de Gibbs e entalpias integrais foram todos negativos. Observou-se também que em maiores umidades de equilíbrio a adsorção ocorre com menos espontaneidade devido a formação de multicamadas de moléculas de água no pó, que ocasionam na redução de seus sítios disponíveis para a sorção.

Os valores máximos da variação de entalpia diferencial indicaram as maiores interações energéticas em cada temperatura, pois referem-se as condições de maior grau de ligação entre a água e o pó. As variações de entropias integrais foram todas negativas, demonstrando que a adsorção das moléculas de água no pó de tamarindo ocorre em um menor grau de desordem.

Por fim, os valores mínimos de variações de entropia integral revelaram as condições de máxima estabilidade do pó da polpa de tamarindo, evidenciando que os valores ótimos de atividade de água do pó devem estar entre 0,3432 e 0,3038 para uma faixa de temperatura de 20 a 50°C.

REFERÊNCIAS

- AKSIL, T. *et al.* Water adsorption on lyophilized *Arbutus unedo* L. fruit powder: Determination of thermodynamic parameters. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 35-41, 2019.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Institution of Chemical Engineers TransIChemE**, v. 80, Part C, p.118-128, June 2002.
- ALPIZAR-REYES, E. *et al.* Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarind seed mucilage (*Tamarindus indica* L.). **Food and Bioproducts Processing**, v. 101, p. 166-176, 2017.
- APONTE, A. A.; COCK, L. S.; PAVA, G. R. D. L. Moisture adsorption isotherms in yellow pitahaya (*Selenicereus megalanthus*). **Dyna**, Medellín, v. 78, n. 170, p. 7-14, Aug. 2011.
- APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. G. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 2, p. 475-477, 1990.
- BARBOSA, G. P. **Operações da indústria química: princípios, processos e aplicações**. 1.ed. São Paulo: Érica, 2015.
- BASTOS, A. C. L. M.; RODRIGUES, E. M. S.; SOUZA, J. P. I. **Físico-química**. Belém: UFPA, 2011.
- BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology: An International Journal**, v. 24, n.8, p. 917-930, 2006.
- BERISTAIN, C. I. ; AZUARA, E. ; VERNON-CARTER, E. J. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 206-211, 2002.
- BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405-415, 1996.
- BHATTACHARYA, A. K. *et al.* Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 529-541, 2008.
- BONILLA, E. *et al.* Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 633-640, 2010.
- BRUNAUER, S. *et al.* On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

- CANO-HIGUITA *et al.* 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.
- CARVALHO, G. F.; LIMA, J. M. T.; DURIGAN, M. F. B. **Cartilha: Beneficiamento de frutos e oportunidades a agroindústria familiar**. Boa Vista, PR: BITERR, 2018.
- CAVALCANTE, C. E. B. *et al.* Comportamento higroscópico da polpa de graviola em pó obtida por secagem em spray dryer. **Braz. J. Food Technol**, Campinas, v. 21, p. 1-8, fev. 2018.
- CHIRIFE, J. *et al.* Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials, **Journal of Food Engineering**, v. 15, p. 75-82, 1992.
- CONEGERO, J. *et al.* Hygroscopic trend of lyophilized ‘mangaba’ pulp powder. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 21, n. 5, p. 356-360, Mar. 2017.
- COSTA, E. C. **Secagem industrial**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2007.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2019.
- DOUGHARI, J. H. Antimicrobial Activity of *Tamarindus indica* Linn. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 5, n. 2, p. 597-603, 2006.
- EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? **Springer Science+Business Media**, v.15, p.65-73, Feb. 2009.
- FASINA; AJIBOLA; TYLER, R.T. Thermodynamics of Moisture Sorption in Winged Bean Seed And Gari. **Journal of Food Process Engineering**, v. 22, p. 405-418, June 1999.
- FAVET, R.; FRIKART, M. J.; POTIN, J. **La valorisation du tamarin**. Richesses et potentialités des agroressources dans les PED EU 9 : IAAS 3, Montpellier SupAgro - Institut des Régions Chaudes, 25 p., 2011.
- FIOROTTO, N. R. **Físico-química: propriedades da matéria, composição e transformações**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2014.
- FRAZIER, R. A; CAMPBELL-PLATT, G. *et al.* **Química de alimentos**. Ciência e tecnologia de alimentos. Barueri, SP: Manole, 2015. p. 5-30.
- HASSAN, B. *et al.* Physical and moisture sorption thermodynamic properties of Sukkari date (*Phoenix dactylifera* L.) powder. **CyTA: Journal of Food**, , v. 18, n. 1, p. 264-273, Apr. 2020.
- HAVINGA, R. M. *et al.* *Tamarindus indica* L. (Fabaceae): Patterns of use in traditional African medicine. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 127, p. 573-588, 2010.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. **J. Fd Technol**, v. 11, p. 91-101, 1976.

- KAYA, S.; KAHYA OGLU, 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, Dec.2005.
- KURU, P. *Tamarindus indica* and its health related effects. **Asian Pac J Trop Biomed**, v. 4, n. 9, p. 676-681, 2014.
- LAJOLO, F. M.; MERCADANTE, A. Z. **Química e bioquímica dos alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 2018.
- LIÉBANES, M. D. *et al.* Equilibrium moisture isotherms of two-phase solid olive oil by products: adsorption process thermodynamics. **Colloids and Surface A: Physicochem**, p. 298-306, 2006.
- LIM, C. Y. *et al.* In Vivo Biochemical and Gene Expression Analyses of the Antioxidant Activities and Hypocholesterolaemic Properties of Tamarindus indica Fruit Pulp Extract. **PLoS ONE**, v. 8, n. 7, p. 2-12, 2013.
- LINS, A. D. F. *et al.* Adsorption isotherms of the red mombin powder produced in spouted bed dryer. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 21, n. 8, p. 562-567, June 2017.
- MACIEL, R. M. G. *et al.* Influence of albumin on guava pulp powder obtained by foam-mat drying. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 40, n. 3, p. 388-395, May/June 2020.
- MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, p. 61-71, 2003.
- MATOS, S. P. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2015.
- MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 157-165, Jan. 2003.
- MOREIRA, T. B. *et al.* Comportamento das isothermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 10, p. 1093-1098, jun. 2013.
- MOSQUERA, L.H.; MORAGA, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borjón (Borojoa patinoi Cuatrec.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 72-78, 2010.
- MRAD, N. D. *et al.* Moisture Sorption Isotherms, Thermodynamic Properties, and Glass Transition of Pears and Apples. **Drying Technology: An International Journal**, v. 30, n. 13, p. 1397-1406, Sept. 2012.
- MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 291, p. 322-327, 2016.

NETO, L. G. D. M. *et al.* Adsorption isotherms of hog plum (*Spondias mombin* L.) pulp powder obtained by spray dryer. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 37, n. 2, p. 273-277, Apr./June 2015.

OLIVEIRA, V. S. D; AFONSO, M. R. A; COSTA, J. M. C. D. Caracterização físico-química e comportamento higroscópico de sapoti liofilizado. **Rev. Ciênc. Agron.**, Fortaleza, v. 42, n. 2, p. 342-348, abr./jun. 2011.

OLIVEIRA, G. H. H. *et al.* Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 314-321, out./dez. 2015.

OTHMER, D. F. Correlating vapor pressure and latent heat data. **Industrial and Engineering Chemistry**, Brooklyn, N. Y., v. 32, n. 6, p. 841-856, 1940.

PARK, K. J. B. *et al.* Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.

PEDRO, M. A. M; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Effect of drying method on the adsorption isotherms and isosteric heat of passion fruit pulp powder. **Ciênc. Technol. Aliment.**, Campinas, v. 30, n. 4, p. 993-1000, Oct./Dec.2010.

PEÑALOZA, A. M. C. *et al.* Sorption thermodynamics of soursop powders obtained by different dehydration technologies. **Ver.Fac.Nal.Agr.**, Medellín, v. 66, n. 2, p. 7107-7116, Aug. 2013.

PÉREZ-ALONSO, C. *et al.* Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, p. 753-760, 2006.

PONTES, M. L. M.; JUNIOR, J. M. S. Isotermas e propriedades termodinâmicas de sorção de água da farinha de mazamorra de quina com cal. **Braz J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n. 11, p. 87270-87284, nov. 2020.

PRUTHI, J. S.; SINGH, L. J.; LAL, G. The equilibrium relative humidity of garlic powder. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 7, p. 359-361, 1959.

QUIRIJNS, E. J. *et al.* Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **J Sci Food Agric**, v. 85, p. 1805-1814, Mar. 2005.

RIBEIRO, L. C.; COSTA, J. M. C. D; AFONSO, M. R. A. Hygroscopic behavior of lyophilized acerola pulp powder. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Campina Grande, v. 20, n. 3, p. 269-274, Jan. 2016.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

RIMBAU, V. *et al.* Antiinflammatory activity of some extracts from plants used in the traditional medicine of North-African countries (II). **Phytotherapy Research**, v. 13, n. 2, p. 128-132, 1999.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering properties of foods**. 3rd. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 239-310, 2005.

RODRÍGUEZ-BERNAL, J. *et al.* Moisture adsorption isotherms of the borojó fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and gum arabic powders. **food and bioproducts processing**, v. 94, p. 187-198, Mar. 2015.

SANDULACHI, E. Water Activity Concept and its role in food preservation. **Technical University of Moldova**, p. 40-48, 2012.

SANTOS, A. A. C. D. *et al.* Avaliação físico-química e comportamento higroscópico de goiaba em pó obtida por spray-dryer. **Rev. Ciênc. Agron.**, Fortaleza, v. 45, n. 3, p. 508-514, jul./set.2014.

SILVA, E. K. *et al.* Water adsorption in rosemary essential oil microparticles: Kinetics, thermodynamics and storage conditions. **Journal of Food Engineering**, Lavras, MG, v. 140, p. 39-45, 2014.

SILVA, M. S. *et al.* Produtos do tamarindo (*Tamarindus indica L.*) no sertão pernambucano: uma experiência de extensão tecnológica. **Revista Semiárido De Visu**, Petrolina, v. 8, n. 1, p. 105-116, 2020.

SONI, N.; SINGH, V. K. Traditional, nutraceutical and pharmacological approaches of *Tamarindus indica* (Imli). **European Journal of Biological Research**, v. 9, n. 3, p. 141-154, 2019.

STĘPIEŃ, A.; WITCZAK, M.; WITCZAK, T. Moisture sorption characteristics of food powders containing freeze dried avocado, maltodextrin and inulin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 256-261, Jan. 2020.

TACO - Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2011), 4. ed. rev. e amp. NEPA UNICAMP, Campinas –SP, p.161.

TADINI, C. C. *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

TAO, Y. *et al.* Thermodynamic sorption properties, water plasticizing effect and particle characteristics of blueberry powders produced from juices, fruits and pomaces. **Powder Technology**, v. 323, p. 208-218, 2018.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J. The physical state of water sorbed at high activities in starch in terms of the GAB sorption equation, **Journal of Food Engineering**, v. 13, p. 171-179, 1991.

TIMMERMANN, E.O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 19-31, 2001.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 252-264, 2007.

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

UPRETY, O. K. **Tamarind: Miracle**. 2018.

WEXLER, A. Vapor pressure formulation for water in range 0 a 100°C. A Revision. **Journal of Research of the National Bureau of Standards: A Physics and Chemistry**, v. 80, n. 5-6, p.775-785, Sept./Dec. 1976.

ZAPATA, K. ; ROJANO, B. A.; CORTÉS, F. B. Effect of Relative Humidity on the Antioxidant Activity of Spray-Dried Banana Passion Fruit (*Passiflora Mollissima* Baley)–Coated Pulp: Measurement of the Thermodynamic Properties of Sorption. **Chemical Engineering Communications**, London, v. 12, n. 50, p. 1-38, Aug. 2014.

APÊNDICE A - Tabelas de resultados

Tabela A1 - Variação da energia livre de Gibbs em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.

M_{eq} (% b.s.)	ΔG (J/mol) 20°C	ΔG (J/mol) 30°C	ΔG (J/mol) 40°C	ΔG (J/mol) 50°C
2,5	-6603,54	-6596,23	-6964,63	-6844,04
5,0	-4374,43	-4275,51	-4344,85	-4068,99
7,5	-3023,67	-2905,03	-2827,80	-2590,80
10,0	-2188,66	-2085,49	-1989,97	-1830,52
12,5	-1667,01	-1582,82	-1504,32	-1399,42
15,0	-1324,46	-1254,93	-1196,53	-1127,24
17,5	-1086,44	-1027,50	-986,13	-941,00
20,0	-912,78	-861,56	-833,81	-805,88
22,5	-780,99	-735,53	-718,66	-703,50
25,0	-677,75	-636,73	-628,62	-623,30
27,5	-594,80	-557,26	-556,34	-558,79
30,0	-526,73	-492,00	-497,05	-505,79
32,5	-469,89	-437,47	-447,54	-461,48
35,0	-421,74	-391,23	-405,58	-423,88
37,5	-380,43	-351,54	-369,58	-391,59
40,0	-344,60	-317,10	-338,35	-363,55

Fonte: Da Autora (2021).

Tabela A2 - Variação da entalpia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.

M_{eq} (% b.s.)	$-\Delta H_{dif}$ (J/mol) 20°C	$-\Delta H_{dif}$ (J/mol) 30°C	$-\Delta H_{dif}$ (J/mol) 40°C	$-\Delta H_{dif}$ (J/mol) 50°C
2,5	3476,24	3442,70	3409,03	3375,16
5,0	7058,71	6990,58	6922,23	6853,45
7,5	7291,09	7220,72	7150,12	7079,07
10,0	5816,06	5759,93	5703,61	5646,94
12,5	4405,23	4362,71	4320,05	4277,13
15,0	3350,90	3318,56	3286,11	3253,46
17,5	2582,26	2557,34	2532,34	2507,17
20,0	2010,58	1991,18	1971,71	1952,12
22,5	1573,49	1558,31	1543,07	1527,74
25,0	1230,40	1218,52	1206,61	1194,62
27,5	954,81	945,60	936,35	927,05
30,0	729,04	722,01	714,95	707,84
32,5	540,94	535,72	530,48	525,21
35,0	381,94	378,25	374,55	370,83
37,5	245,85	243,48	241,10	238,70
40,0	128,11	126,88	125,64	124,39

Fonte: Da Autora (2021).

Tabela A3 - Variação da entropia diferencial em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.

M_{eq} (% b.s.)	ΔS_{dif} (J/mol.K)	ΔS_{dif} (J/mol.K)	ΔS_{dif} (J/mol.K)	ΔS_{dif} (J/mol.K)
	20°C	30°C	40°C	50°C
2,5	10,67	10,40	11,35	10,73
5,0	-9,16	-8,96	-8,23	-8,62
7,5	-14,56	-14,24	-13,80	-13,89
10,0	-12,37	-12,12	-11,86	-11,81
12,5	-9,34	-9,17	-8,99	-8,91
15,0	-6,91	-6,81	-6,67	-6,58
17,5	-5,10	-5,05	-4,94	-4,85
20,0	-3,74	-3,73	-3,63	-3,55
22,5	-2,70	-2,71	-2,63	-2,55
25,0	-1,89	-1,92	-1,85	-1,77
27,5	-1,23	-1,28	-1,21	-1,14
30,0	-0,69	-0,76	-0,70	-0,63
32,5	-0,24	-0,32	-0,26	-0,20
35,0	0,14	0,04	0,10	0,16
37,5	0,46	0,36	0,41	0,47
40,0	0,74	0,63	0,68	0,74

Fonte: Da Autora (2021).

Tabela A4 - Pressão de difusão em função da atividade de água para adsorção de água no pó de tamarindo.

a_w	ϕ (J/m ²)						
20°C	20°C	30°C	30°C	40°C	40°C	50°C	50°C
0,0666	0,0138	0,0730	0,0154	0,0689	0,0187	0,0783	0,0223
0,1662	0,0303	0,1834	0,0336	0,1885	0,0422	0,2199	0,0504
0,2892	0,0472	0,3158	0,0519	0,3375	0,0651	0,3813	0,0757
0,4074	0,0619	0,4372	0,0672	0,4657	0,0829	0,5060	0,0940
0,5046	0,0737	0,5337	0,0794	0,5611	0,0962	0,5940	0,1074
0,5808	0,0832	0,6078	0,0891	0,6316	0,1066	0,6573	0,1178
0,6404	0,0911	0,6652	0,0971	0,6847	0,1150	0,7045	0,1262
0,6876	0,0976	0,7105	0,1038	0,7260	0,1220	0,7409	0,1333
0,7258	0,1033	0,7469	0,1096	0,7588	0,1280	0,7696	0,1393
0,7572	0,1083	0,7768	0,1146	0,7855	0,1333	0,7930	0,1447
0,7835	0,1127	0,8016	0,1192	0,8076	0,1380	0,8122	0,1494
0,8057	0,1167	0,8227	0,1232	0,8262	0,1422	0,8284	0,1536
0,8247	0,1203	0,8407	0,1269	0,8421	0,1460	0,8422	0,1575
0,8411	0,1236	0,8562	0,1303	0,8558	0,1495	0,8541	0,1610
0,8555	0,1266	0,8698	0,1334	0,8677	0,1527	0,8644	0,1643
0,8682	0,1295	0,8818	0,1363	0,8781	0,1556	0,8734	0,1673

Fonte: Da Autora (2021).

Tabela A5 - Variação da entalpia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.

M_{eq} (% b.s.) 20°C	$-\Delta H_{int}$ (J/mol) 20°C	M_{eq} (% b.s.) 30°C	$-\Delta H_{int}$ (J/mol) 30°C	M_{eq} (% b.s.) 40°C	$-\Delta H_{int}$ (J/mol) 40°C	M_{eq} (% b.s.) 50°C	$-\Delta H_{int}$ (J/mol) 50°C
2,52	-11787,03	2,30	-11673,27	1,94	-11559,13	1,66	-11444,27
4,07	-11624,46	3,72	-11512,27	3,10	-11399,70	2,66	-11286,43
5,54	-11368,59	5,05	-11258,87	4,17	-11148,77	3,57	-11038,00
7,01	-11010,70	6,39	-10904,43	5,19	-10797,80	4,44	-10690,51
8,60	-10548,66	7,82	-10446,85	6,24	-10344,70	5,32	-10241,91
10,41	-9988,44	9,43	-9892,04	7,37	-9795,31	6,26	-9697,98
12,57	-9344,49	11,32	-9254,31	8,66	-9163,82	7,31	-9072,76
15,23	-8638,66	13,63	-8555,28	10,18	-8471,63	8,53	-8387,45
18,57	-7897,52	16,49	-7821,30	12,03	-7744,82	10,00	-7667,86
22,82	-7149,04	20,09	-7080,04	14,32	-7010,81	11,80	-6941,15
28,28	-6419,16	24,67	-6357,21	17,18	-6295,05	14,02	-6232,50
35,32	-5729,24	30,52	-5673,95	20,79	-5618,47	16,79	-5562,64
44,43	-5094,62	38,01	-5045,45	25,36	-4996,11	20,28	-4946,47
56,23	-4524,44	47,63	-4480,78	31,18	-4436,97	24,68	-4392,88
71,55	-4022,35	60,01	-3983,53	38,60	-3944,58	30,23	-3905,38
91,45	-3587,62	75,94	-3552,99	48,06	-3518,25	37,26	-3483,29

Fonte: Da Autora (2021).

Tabela A6 - Variação da entropia integral em função do teor de umidade de equilíbrio para adsorção de água no pó de tamarindo.

M_{eq} (% b.s.) 20°C	$-\Delta S_{int}$ (J/mol.K) 20°C	M_{eq} (% b.s.) 30°C	$-\Delta S_{int}$ (J/mol.K) 30°C	M_{eq} (% b.s.) 40°C	$-\Delta S_{int}$ (J/mol.K) 40°C	M_{eq} (% b.s.) 50°C	$-\Delta S_{int}$ (J/mol.K) 50°C
2,52	-17,78	2,30	-15,89	1,94	-11,93	1,66	-9,76
4,07	-22,39	3,72	-20,49	3,10	-16,63	2,66	-14,47
5,54	-25,04	5,05	-23,15	4,17	-19,42	3,57	-17,28
7,01	-26,51	6,39	-24,66	5,19	-21,08	4,44	-18,98
8,60	-27,09	7,82	-25,30	6,24	-21,91	5,32	-19,87
10,41	-26,96	9,43	-25,25	7,37	-22,06	6,26	-20,10
12,57	-26,23	11,32	-24,62	8,66	-21,67	7,31	-19,81
15,23	-25,04	13,63	-23,54	10,18	-20,84	8,53	-19,09
18,57	-23,51	16,49	-22,14	12,03	-19,69	10,00	-18,07
22,82	-21,77	20,09	-20,53	14,32	-18,34	11,80	-16,84
28,28	-19,95	24,67	-18,83	17,18	-16,88	14,02	-15,51
35,32	-18,12	30,52	-17,13	20,79	-15,41	16,79	-14,16
44,43	-16,38	38,01	-15,51	25,36	-13,98	20,28	-12,85
56,23	-14,78	47,63	-14,00	31,18	-12,66	24,68	-11,64
71,55	-13,33	60,01	-12,65	38,60	-11,46	30,23	-10,53
91,45	-12,05	75,94	-11,46	48,06	-10,40	37,26	-9,56

Fonte: Da Autora (2021).