

## ISOTERMAS DE SORÇÃO DE UMIDADE E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA POLPA DE CUPUAÇU EM PÓ

J.R. CARMO<sup>1\*</sup>, J.C.P. POMBO<sup>2</sup>, R.S. PENA<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos

<sup>2</sup>Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pará, ITEC, Faculdade de Engenharia de Alimentos

\*e-mail: juliana\_docarmo@yahoo.com.br

**RESUMO** – Isotermas de sorção de umidade da polpa de cupuaçu em pó (PCP) foram obtidas a 35 e 45°C. O modelo matemático de Halsey Modificado foi ajustado aos dados de sorção de umidade da PCP, por regressão não-linear e apresentou bom desempenho na predição das isotermas de sorção do produto. Os dados experimentais foram também utilizados para determinar as propriedades termodinâmicas do produto. A variação do calor isostérico e da entropia diferencial de sorção, em função da umidade, para os processos de adsorção e dessorção, apresentou um comportamento exponencial, cuja diferença diminui até tornar-se insignificante, em umidade superior a 55 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. A energia livre de Gibbs apresentou valores positivos, revelando a não-espontaneidade do processo de sorção. A teoria da compensação entalpia-entropia mostrou que os processos de sorção do produto são regidos pela entalpia. De maneira geral, estas informações termodinâmicas são importantes, uma vez que auxiliam no projeto de secadores e na avaliação dos fenômenos físicos e químicos envolvidos na interação entre água e produto, durante a sorção de umidade.

### INTRODUÇÃO

Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta nativa da Amazônia brasileira, com frutos grandes e redondos, e com uma casca dura, lisa e marrom escura. Suas sementes são cercadas por uma polpa carnuda de coloração branca-amarelada (Vriesmann *et al.*, 2010). A polpa é rica em fibras e é muito apreciada devido ao sabor ácido e aroma intenso, atribuído à presença de compostos voláteis (Costa *et al.*, 2015; Barros *et al.*, 2016). Além disso, a polpa apresenta alto valor nutricional, sendo fonte de ácido ascórbico e compostos fenólicos com capacidade antioxidante (Costa *et al.*, 2016; Pereira *et al.*, 2017; Pombo *et al.*, 2019).

A elevada temperatura e umidade relativa do ar, na região Amazônica, bem como as

condições de cultivo, colheita e armazenamento inadequados, e as características intrínsecas do fruto acabam desencadeando e acelerando o processo de deterioração pós-colheita (Carvalho *et al.*, 2015). Em decorrência desses fatores, várias técnicas de secagem têm sido utilizadas para a redução da atividade de água ( $a_w$ ) de alimentos, evitando assim a contaminação microbiológica e reações bioquímicas indesejáveis, o que prolonga a vida útil do produto (Moreira *et al.*, 2013).

Um dos processos mais utilizados na secagem de líquidos e extratos é a secagem por aspersão em *spray dryer*, o que é atribuído ao custo relativamente baixo e ao curto tempo de secagem, que possibilita a secagem de produtos sensíveis ao calor, sem afetar excessivamente a qualidade (Ferrari *et al.*, 2012; Caliska e Dirim, 2016). Nesse processo contínuo, o líquido é

aspergido, utilizando-se um sistema de alta pressão, pelo qual as gotículas entram em contato com um fluxo de ar quente, que transforma o líquido em um produto seco, na forma de pó (Cavalcante *et al.*, 2017).

Entretanto, sucos de frutas contêm alta concentração de açúcar, o que resulta em pós com alta higroscopicidade e pegajosidade, acarretando problemas, como adesão às paredes do secador, aglomeração e dificuldades na manipulação (Oliveira *et al.*, 2013). Para facilitar o processo de secagem, agentes carreadores como a maltodextrina são utilizados, em função da alta solubilidade, baixa higroscopicidade e baixo custo do produto (Cavalcante *et al.*, 2017).

A higroscopicidade de um alimento está ligada à sua estabilidade física, química e microbiológica, o que torna imprescindível o conhecimento do comportamento higroscópico do mesmo, a partir das isotermas de sorção de umidade (Cavalcante *et al.*, 2018). Estas isotermas descrevem a relação entre a umidade e a  $a_w$  de um produto, a uma temperatura constante (Martins *et al.*, 2015). Esta ferramenta termodinâmica é importante para determinar a força de ligação da água com os componentes do produto (Sormoli e Langrish, 2015; Muzaffar e Kumar, 2016). Esta informação é essencial para modelar e otimizar processos de secagem, prever a estabilidade da vida de prateleira, prever mudanças de umidade que podem ocorrer durante o armazenamento e selecionar o material de embalagem apropriado (Yogendrarajah *et al.*, 2015).

Numerosos modelos matemáticos, de natureza empírica, semi-empírica ou teórica têm sido propostos para descrever o comportamento de sorção de umidade em alimentos. Dentre os modelos disponíveis na literatura, a eficiência do modelo de Halsey na predição do comportamento higroscópico de produtos com elevado teor de carboidratos já foi comprovada (Andrade & Pérez, 2011); como o cupuaçu em pó, que foi recentemente estudado (Pombo *et al.*, 2019). O modelo modificado de Halsey, que leva em consideração o efeito da temperatura, tem sido utilizado para descrever o comportamento higroscópico de diferentes produtos (Argyropoulos *et al.*, 2012; He *et al.*, 2013).

Propriedades termodinâmicas podem ser estimadas a partir das isotermas de sorção de umidade obtidas em diferentes temperaturas (Gabas *et al.*, 2000). Essas propriedades incluem o calor isostérico de sorção ( $Q_{st}$ ), a entalpia diferencial ( $\Delta H$  ou  $q_{st}$ ), a entropia diferencial ( $\Delta S$ ), a temperatura isocinética ( $T_\beta$ ), a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e a teoria da compensação entalpia-entropia (Iglesias *et al.*, 1976).

O estudo das propriedades termodinâmicas da sorção de umidade pode ser usado para estimar a quantidade mínima de energia requerida na desidratação e fornecer informações a respeito do estado da água em um produto alimentício. Estas propriedades também são necessárias quando a taxa de sorção de água (adsorção ou dessorção) é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e de massa, para prever parâmetros cinéticos do fenômeno de sorção e fazer estimativas aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície de um produto (Aguerre *et al.*, 1986).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi ajustar o modelo de Halsey Modificado aos dados de sorção de umidade da PCP, obtidos a 35 e 45°C, bem como avaliar o efeito da temperatura no comportamento higroscópico do produto, a partir do estudo das propriedades termodinâmicas de sorção.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Matéria-prima

A polpa de cupuaçu utilizada na pesquisa foi fornecida pela Cooperativa Agrícola Mista de Tomé-Açu (CAMTA), localizada na cidade de Tomé-Açu, Pará, Brasil (02° 25 '08 "S e 48° 09 '08 "W). O agente carreador utilizado foi a maltodextrina com dextrose equivalente de 20 (Maltogill 20, Cargill Agricola SA, Uberlândia, Brasil).

### Secagem da polpa de cupuaçu

A polpa de cupuaçu foi diluída com água (1:1), homogeneizada por 3 minutos em moinho coloidal (Brasil 56-RC-6332, São Paulo, Brasil) e filtrada em malha com abertura de 0,30 mm. Em seguida, 40% de maltodextrina

(DE 20) foi adicionada sob o teor de sólidos totais (6,84%) da mistura filtrada. Após a homogeneização, até a completa solubilização da maltodextrina, a mistura foi injetada por uma bomba peristáltica em um mini *spray dryer* (Büchi B-290, Büchi Labortechnik AG, Flawil, Suíça). O equipamento foi programado para operar com diâmetro interno do bocal de 0,7 mm, fluxo de corrente paralelo, fluxo de ar de aspiração em 100%, pressão de ar comprimido de 0,8 MPa, vazão do ar de secagem de 35 m<sup>3</sup>/h e temperaturas de entrada e saída de 150 e 93, respectivamente. O produto em pó foi embalado em recipientes de vidro (para evitar o contato com o oxigênio), protegidos com folha de alumínio (para impedir a entrada da luz) e armazenados à temperatura ambiente ( $\approx 25^{\circ}\text{C}$ ).

### Obtenção das isotermas de sorção de umidade

As isotermas de adsorção e dessorção de umidade foram obtidas a 35 e 45°C, em um equipamento analisador de sorção de vapor (VSA), utilizando o método DVS (vapor dinâmico de sorção), baseado nas leituras sucessivas de massa e  $a_w$  da amostra, até atingir a condição de equilíbrio pré-estabelecida. Inicialmente, para assegurar  $a_w < 0,1$ , a amostra de PCP foi armazenada em dessecador com sílica gel sob vácuo a 25°C, durante 24 horas (Souza *et al.*, 2013). Em seguida, a amostra foi pesada ( $\approx 1$  g) em uma cápsula de aço inoxidável, na microbalança analítica do equipamento (VSA). O equipamento foi programado para obter dados de sorção em um ciclo adsorção-dessorção, para uma faixa de 0,1 a 0,9 de  $a_w$ . A condição de equilíbrio foi atingida quando a variação de massa e a variação de tempo ( $\Delta m/\Delta t$ ), entre leituras consecutivas, obteve um valor menor que 0,05. Após a análise, a massa seca da amostra foi determinada em estufa à vácuo a 70°C (AOAC, 1997).

### Determinação da monocamada

A umidade da monocamada ( $m_o$ ) foi determinada pela forma linearizada da equação de BET (Equação 1) (Brunauer *et al.*, 1938), por regressão linear e com auxílio do aplicativo Microsoft Office Excel 2013.

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \frac{1}{m_o c} + \frac{(c-1)}{m_o c} \cdot a_w \quad (1)$$

### Predição das isotermas de sorção

O modelo matemático de Halsey Modificado (Equação 2) (Argyropoulos *et al.*, 2012) foi ajustado, por análise de regressão não-linear, aos dados experimentais de sorção do produto, utilizando o software Statistica 7.0 (StatSoft, Tulsa, OK, USA).

$$m = \left( \frac{-\exp(a + bT)}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{c}} \quad (2)$$

Para avaliar a qualidade do ajuste foram utilizados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo quadrático (RMSE) (Equação 3) e o desvio médio padrão (P) (Equação 4).

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{m_{exp,i} - m_{pre,i}}{m_{exp,i}} \right| \quad (3)$$

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (m_{exp,i} - m_{pre,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

A partir dos dados de sorção de umidade da PCP, obtidos nas diferentes temperaturas, foram determinadas as seguintes propriedades termodinâmicas:

### Calor isostérico de sorção

O calor isostérico de sorção ( $Q_{st}$ ) foi determinado pela soma ao calor isostérico líquido de sorção ( $q_{st}$ ) do calor latente de vaporização da água pura ( $\lambda_{vap}$ ), na temperatura média de trabalho (2405,1 kJ/kg a 40°C) (Equação 5). O  $q_{st}$  (kJ/kg) foi determinado pela Equação 6; forma integrada da Equação de Clausius-Clapeyron. Utilizando o valor da constante universal dos gases ( $R$ ) foram obtidos valores de  $q_{st}$ , para diferentes níveis de umidade de equilíbrio (Rizvi, 1986; Bell e Labuza, 2000).

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (5)$$

$$\left[ \ln \left( \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \right]_m = \frac{-q_{st}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (6)$$

A correlação entre  $Q_{st}$  e a umidade foi avaliada pelo modelo empírico proposto por Mulet *et al.* (1999) (Equação 7).

$$Q_{st} = d \cdot \exp(-g \cdot m) + \lambda_{vap} \quad (7)$$

### Entropia diferencial e energia livre de Gibbs

A entropia diferencial ( $\Delta S$ , kJ/kg.K) foi calculada tomando como base a equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 8) (Telis *et al.*, 2000). A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , kJ/kg) foi calculada partir da equação de Van't Hoff (Equação 9). A Equação 10, obtida pela substituição da Equação 9 na Equação 8, foi utilizada para calcular o valor de  $\Delta S$ , a partir do coeficiente linear da reta ( $\Delta S/R$ ).

$$\Delta G = q_{st} - \Delta ST \quad (8)$$

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (9)$$

$$\left[ \ln \left( \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \right]_m = \frac{\Delta S}{R} - \frac{q_{st}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

### Avaliação da teoria da compensação entalpia-entropia

A Equação 11 foi utilizada para avaliar a teoria da compensação entalpia-entropia. Para comprovar esta teoria, Krug *et al.* (1976) recomendam uma análise estatística, que envolve a comparação de  $T_\beta$  com  $T_{hm}$  (Equação 12). A aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia só é válida quando  $T_\beta \neq T_{hm}$ . Se  $T_\beta > T_{hm}$  o processo de sorção é entálpico, caso contrário, o processo é entrópico.

$$q_{st} = T_\beta \Delta S + \Delta G_\beta \quad (11)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n 1/T} \quad (12)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados de adsorção e dessorção da PCP a 35 e 45°C. A partir destes dados foram obtidas as isotermas

de sorção de umidade para o produto, nas diferentes condições de trabalho, as quais são apresentadas na Figura 1 e na Figura 2.

Os dados de adsorção indicam que a PCP terá estabilidade microbiológica ( $a_w < 0,6$ ) (Jay, 2005), quando a umidade do produto for inferior a 27,8% b.s. (21,7% b.u.) a 35°C e 27,1% b.s. (21,3 b.u) e 45°C.

Tabela 1: Dados de adsorção e dessorção de umidade da polpa de cupuaçu em pó.

$a_w$	35°C		45°C	
	Ads	Des	Ads	Des
	Umidade (m)		Umidade (m)	
0,10	15,44	22,75	14,36	19,52
0,15	16,04	22,77	14,85	19,44
0,20	16,53	23,12	15,25	20,73
0,25	17,34	23,00	15,57	21,20
0,30	17,96	23,89	16,00	21,65
0,35	18,29	24,34	16,59	21,51
0,40	19,28	24,94	18,22	21,72
0,45	20,91	25,11	19,89	22,68
0,50	22,71	25,89	22,15	24,21
0,55	24,92	27,32	24,26	25,88
0,60	27,79	29,32	27,07	27,91
0,65	31,29	32,18	30,29	30,70
0,70	35,23	36,12	34,25	34,83
0,75	40,71	41,43	39,53	40,18
0,80	48,36	49,23	47,08	47,71
0,85	60,14	60,55	58,78	59,46
0,90	82,00	82,00	80,84	80,84

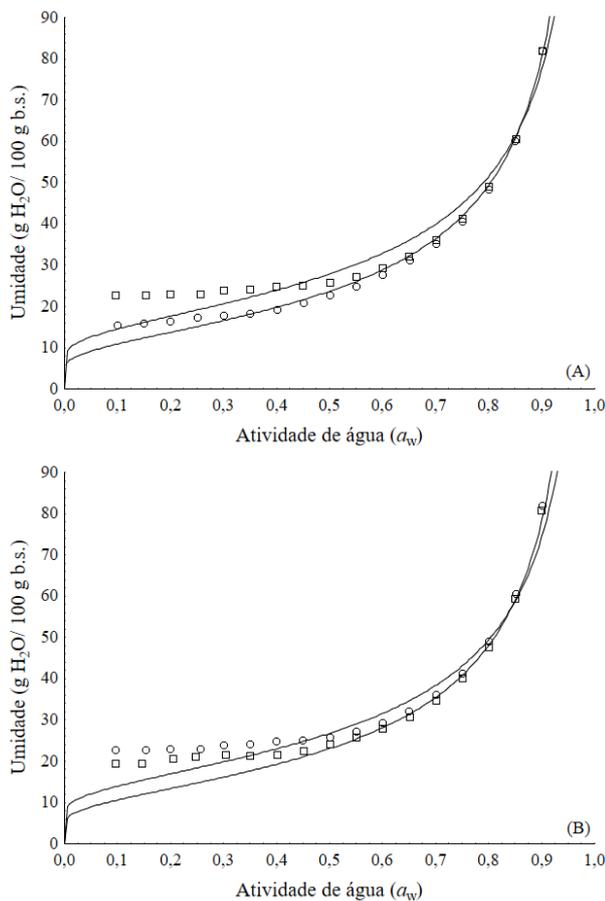
Na Figura 1 é possível notar que o modelo de Halsey Modificado apresentou excelente ajuste aos dados de sorção da PCP, o que pode ser confirmado na Tabela 2, em função dos parâmetros da modelagem matemática.

De acordo com a classificação de BET, as isotermas do produto, obtidas nas diferentes temperaturas (Figura 1), se comportaram como tipo III (forma de J), o qual é típica de produtos com elevado teor de sólidos solúveis, como é o caso do cupuaçu em pó (Iglesias e Chirife, 1982; Pombo *et al.*, 2019).

Na Figura 2, onde as isotermas são apresentadas em função da temperatura, é possível observar que em função da  $a_w$ , a umidade da farinha diminuiu com o aumento da temperatura. Comportamento semelhante foi observado em outros estudos com polpas de frutas em pó, formuladas com maltodextrina e

obtidas em *spray dryer* (Rocha *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2014; Moura Neto *et al.*, 2015; Cavalcante *et al.*, 2018). A maior proximidade das isotermas de adsorção evidencia uma menor influência da temperatura nesse processo.

Figura 1: Isotermas de adsorção (○) e dessorção (□) de umidade da PCP a (A) 35°C e (B) 45°C com o ajuste ao modelo de Halsey Modificado (linha).



Na Figura 2 é possível observar ainda que as isotermas de adsorção apresentaram um comportamento linear, entre a umidade e a  $a_w$  do produto, até um nível de  $a_w$  de 0,4 e, a partir deste ponto o ganho de umidade pelo produto passou a apresentar um comportamento exponencial. Este comportamento indica que o produto necessita de maiores cuidados quando armazenado ou manipulado em ambientes com umidade relativa superior a 40%. Nestas condições é recomendado que a PCP seja preferencialmente acondicionada em embalagens com baixa permeabilidade ao vapor de água. Pombo *et al.* (2019) recomendaram ainda que a embalagem apresente impermeabilidade à passagem de luz

(embalagem metálica) e que o acondicionamento seja realizado, preferencialmente sob vácuo ou em atmosfera de nitrogênio, a fim de evitar a oxidação dos compostos bioativos que estão presente neste produto.

Figura 2: Efeito da temperatura sobre as isotermas de (A) adsorção e (B) dessorção de umidade da PCP a 35°C (○) e 45°C (□).

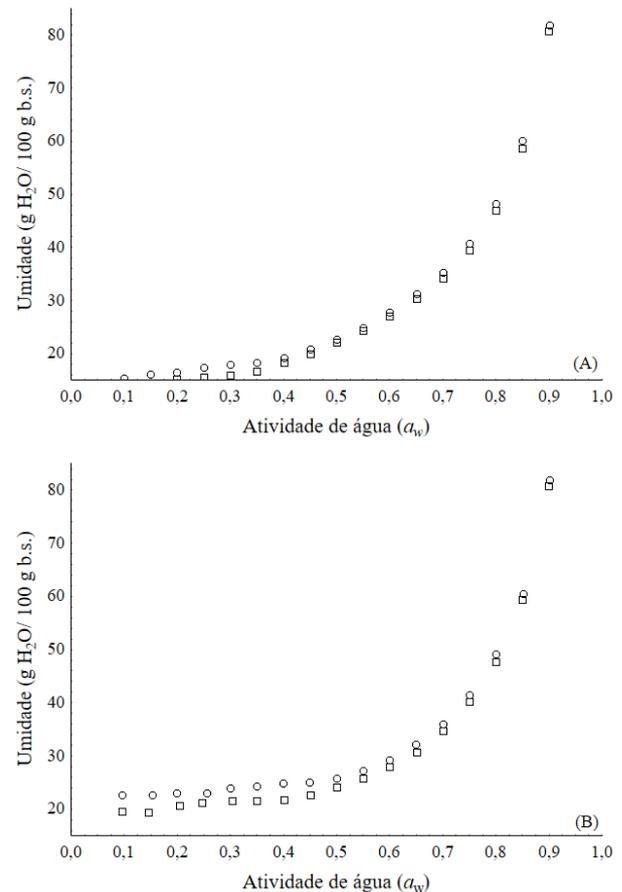


Tabela 2: Parâmetros da modelagem do modelo de Halsey Modificado.

Parâmetros	Processo	
	Adsorção	Dessorção
<i>a</i>	5,80	8,09
<i>b</i>	-0,004	-0,007
<i>c</i>	1,54	1,85
<b>R<sup>2</sup></b>	0,990	0,948
<b>P</b>	6,89	11,48
<b>RMSE</b>	1,77	3,67

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros da modelagem matemática da equação linearizada de BET aos dados de sorção da PCP. Os valores do coeficiente de

determinação ( $R^2 > 0,985$ ) confirmam os bons ajustes do modelo, aos dados de sorção de umidade. O valor da monocamada ( $m_0$ ) diminuiu com o aumento da temperatura, o que indica que quanto maior a temperatura, maior é a estabilidade do produto (Arslan e Togrul, 2006).

Foi observada uma tendência de aumento do valor de  $C$  com o aumento da temperatura, para os processos de adsorção e dessorção. Este comportamento indica um aumento na quantidade de energia envolvida em ambos os processos de sorção de moléculas de água nos sítios ativos do produto (Cova *et al.*, 2010).

Tabela 3: Parâmetros da modelagem matemática da equação de BET.

T(°C)	Parâmetro	Processo	
		Adsorção	Dessorção
35	$m_0$	10,63	13,21
	$C$	33,61	23,66
	$R^2$	0,995	0,994
45	$m_0$	9,86	11,70
	$C$	36,21	23,75
	$R^2$	0,998	0,985

O calor isostérico líquido ( $q_{st}$ ), o calor isostérico ( $Q_{st}$ ) e a entropia diferencial ( $\Delta S$ ), para os processos de adsorção e dessorção de umidade da PCP, em função da umidade; calculados com o modelo de Halsey modificado; são apresentados nas Figuras 3 e 4.

É possível observar nas Figuras 3 e 4A, que para ambos os processos de sorção, os valores de  $q_{st}$  e  $Q_{st}$  diminuíram com o aumento da umidade de equilíbrio. Este comportamento está relacionado ao fato de que em baixos níveis de umidade, a água é sorvida nos sítios de ligação mais fortes, na superfície do produto. À medida em que a umidade aumenta, o material incha, abrindo novos sítios de alta energia, disponíveis para a ligação das moléculas de água, o que resulta em baixas quantidades de calor de sorção (Benado e Rizvi, 1985). Quanto maior o  $Q_{st}$ , mais forte é a ligação das moléculas de água aos sólidos.

No caso da PCP os valores de  $Q_{st}$  passaram a ser superior ao valor de  $\lambda_{vap}$ , em níveis de umidade inferiores a 55 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. (Figura 4A). Este comportamento indica que acima deste teor de umidade a água presente no alimento passa a apresentar as propriedades físicas da água pura (Tsami *et al.*,

1990). Comportamento semelhante foi observado por Sormoli *et al.* (2016), para suco de laranja em pó, obtido em *spray dryer*.

Figura 3: Calor isostérico líquido de sorção para os processos de adsorção (○) e de dessorção (□) de umidade da PCP.

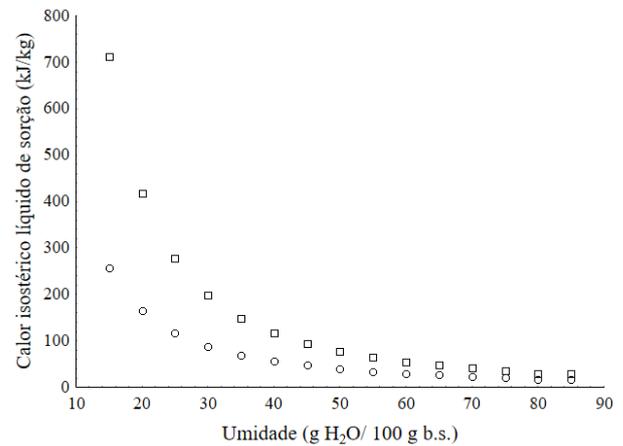
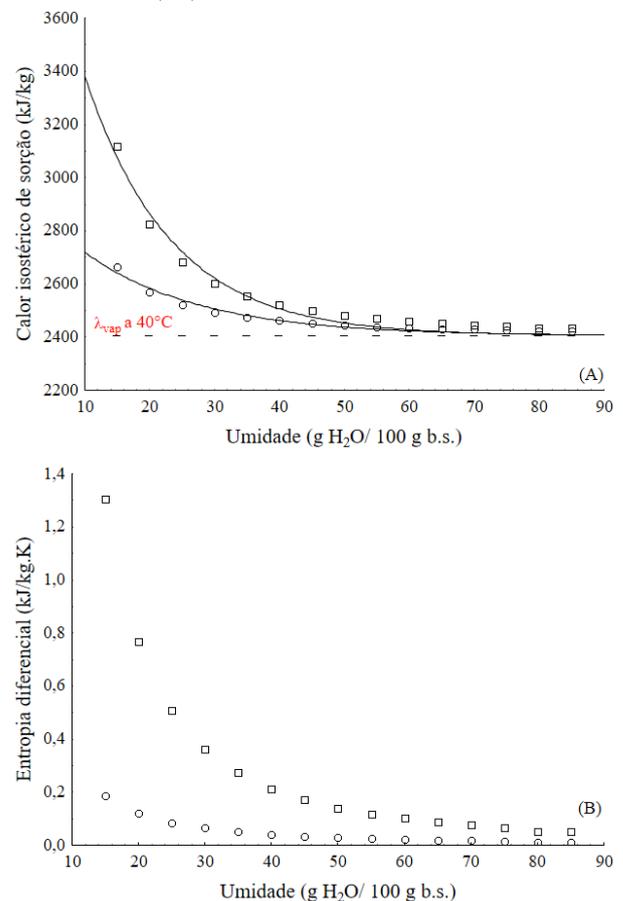


Figura 4: (A) Calor isostérico, em função da umidade de equilíbrio, com o ajuste ao modelo de Mulet (linha), e (B) entropia diferencial para os processos de adsorção (○) e dessorção (□) de umidade da PCP.



O modelo matemático proposto por Mulet *et al.* (1999) (Equação 7) apresentou muito bom ajuste na predição do comportamento do  $Q_{st}$ , em função da umidade de equilíbrio, para os processos de adsorção ( $R^2 > 0,96$ ) (Equação 13) e de dessorção ( $R^2 > 0,97$ ) (Equação 14) da PCP, o que pode ser confirmado na Figura 4A.

$$Q_{st} = 553,63 \cdot \exp(-0,06 \cdot m) + \lambda_{vap} \quad (13)$$

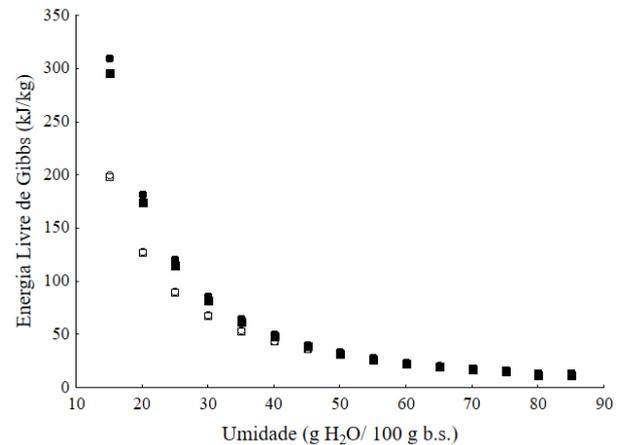
$$Q_{st} = 2073,01 \cdot \exp(-0,07 \cdot m) + \lambda_{vap} \quad (14)$$

Os valores de  $\Delta S$  foram maiores para o processo de dessorção (Figura 4B), indicando que as moléculas de água apresentam maior mobilidade na dessorção, devido ao maior número de sítios de sorção disponíveis (Madamba *et al.*, 1996). A magnitude desta diferença diminuiu com o aumento da umidade e as curvas de adsorção e dessorção apresentaram-se bem próximas para umidades superiores a 65 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. Rodríguez-Bernal *et al.* (2015) observaram comportamento semelhante para polpa de borjól em pó microencapsulada com goma arábica.

Para  $\Delta G$  foi observado um ligeiro decréscimo dos valores com a temperatura, para um mesmo nível de umidade, tanto para a adsorção quanto para a dessorção (Figura 5). Adicionalmente, nota-se que o aumento na variação de  $\Delta G$  foi mais pronunciada em níveis de umidade inferiores a 50 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s., e acima desta umidade deixou de existir. O comportamento evidenciado é semelhante ao observado por Oliveira *et al.* (2015), para o processo de sorção de umidade de morangos, secos em diferentes temperaturas.

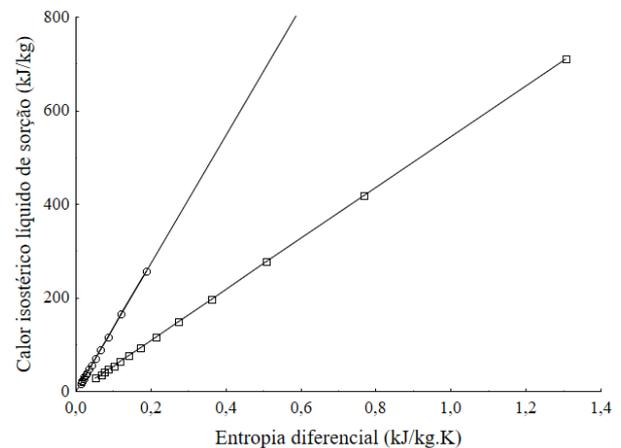
Os valores positivos observados para  $\Delta G$  indicam que tanto a adsorção quanto a dessorção de umidade da PCP são processos não-espontâneos. Isso ocorre uma vez que, de acordo com a Equação 8, processos não-espontâneos podem ocorrer se a variação de entalpia é positiva e a variação de entropia é negativa; ou se a entalpia e a entropia são negativas, mas o valor de  $q_{st}$  é menor do que  $T\Delta S$  ou ainda se as variações de entalpia e entropia são positivas, mas o valor de  $q_{st}$  é maior do que  $T\Delta S$ , que é o caso do presente estudo (Oliveira *et al.*, 2015).

Figura 5: Energia livre de Gibbs para a adsorção (○ 35°C; ● 35°C) e a dessorção (□ 45°C; ■ 45°C) de umidade da PCP.



Na Figura 6 são apresentadas as correlações entre a entalpia diferencial ( $q_{st}$ ) e a entropia diferencial ( $\Delta S$ ), para os processos de sorção da PCP.

Figura 6: Relação entalpia-entropia para os processos de adsorção (○) e dessorção (□) de umidade da PCP.



Foi observada uma forte correlação linear e positiva entre  $q_{st}$  e  $\Delta S$  para os processos de sorção. Os valores do coeficiente de determinação para a adsorção ( $R^2 > 0,99$ ) e a dessorção ( $R^2 > 0,99$ ) (Figura 6) permitem confirmar a existência da compensação entalpia-entropia.

Pela regressão linear das correlações  $q_{st}$  x  $\Delta S$  (Figura 6) foram obtidas a temperatura isocinética ( $T_\beta$ ) (coeficiente angular) e a energia livre de Gibbs a  $T_\beta$  ( $\Delta G_\beta$ ) (coeficiente linear). O valor de  $T_\beta$  foi de 1.369,7 K (1.096,5°C) e 545,1 K (271,9°C), para a adsorção e a dessorção do produto, respectivamente. De acordo com McMinn, *et al.*, (2005), valores de  $T_\beta$  superiores

a 300 K são característicos de produtos com alto teor de açúcar e amido. Os valores de  $T_\beta$  foram superiores à média harmônica das temperaturas ( $T_{hm}$ ), cujo valor foi de 313,1 K (39,9°C). Assim, tanto a adsorção quanto a dessorção de umidade da PCP são processos considerados entálpicos (Leffler, 1955). Os valores de  $\Delta G_\beta$  para a adsorção (-0,0005 kJ/kg) e para a dessorção (0,0037 kJ/kg) do produto mostraram que os processos ocorrem de forma espontânea e não-espontânea, respectivamente, em  $T_\beta$  (Oulahna *et al.*, 2012).

## CONCLUSÕES

O estudo do comportamento higroscópico da polpa de cupuaçu em pó a partir das isotermas de sorção mostrou que o modelo de Halsey modificado, o qual contempla o efeito da temperatura, foi eficiente na predição das isotermas de adsorção e dessorção de umidade do produto, na faixa de temperatura estudada (35-45°C). Em relação às propriedades termodinâmicas, o calor isostérico de sorção e a entropia de sorção apresentaram um comportamento exponencial, cuja diferença diminuiu até tornar-se insignificante, em umidade superior a 55 g H<sub>2</sub>O/100 g b.s. A energia livre de Gibbs apresentou valores positivos para os processos de adsorção e dessorção de umidade do produto, o que revela a não-espontaneidade dos processos de sorção, na faixa de temperatura de 35°C a 45°C. A teoria da compensação entalpia-entropia indicou que, tanto o processo de adsorção quanto o processo de dessorção de umidade da polpa de cupuaçu em pó são regidos pela entalpia.

## NOMENCLATURA

$a_w$ : atividade de água;  
 $m$ : umidade de equilíbrio (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  
 $m_o$ : umidade da monocamada (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  
 $T$ : temperatura (°C);  
 $a, b, c, d$  e  $g$ : constantes dos modelos;  
 $N$ : número de medidas experimentais;  
 $m_{exp}$ : umidade obtida experimentalmente (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);  
 $m_{pre}$ : umidade predita pelo método ajustado (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.);

$\lambda_{vap}$  (40°C): 2405,1 kJ/kg;  
 $R$ : Constante universal dos gases (0,4618 kJ/kg.K);  
 $T_\beta$ : temperatura isocinética (K);  
 $\Delta G_\beta$ : energia livre de Gibbs a  $T_\beta$ ;  
 $n$ : número de temperaturas em que foram obtidas as isotermas;  
 Ads: adsorção;  
 Des: dessorção.

## REFERÊNCIAS

- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. (1986), "Enthalpy-Entropy Compensation in Sorption Phenomena: Application to the Prediction of the Effect of Temperature on Food Isotherms", *Journal of Food Science*, Vol 51, p. 1547-1549.
- ANDRADE, R.; PÉREZ, C. E. (2011), "Models of Sorption Isotherms for Food: Uses and Limitations", *Vitae*, Vol 18, p. 325-334.
- AOAC. (1997), Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis* (16<sup>th</sup> ed.). Gaithersburg, Maryland.
- ARGYROPOULOS D.; ALEX R.; KOHLER R.; MÜLLER, J. (2012), "Moisture Sorption Isotherms and Isosteric Heat of Sorption of Leaves and Stems of Lemon Balm (*Melissa officinalis* L.) established by Dynamic Vapor Sorption. *LWT - Food Science Technology*, Vol 47, p. 324-331.
- ARSLAN, N.; TOGRUL, H. (2006). "The Fitting of Various Models to Water Sorption Isotherms of Tea Stored in a Chamber Under Controlled Temperature and Humidity" *Journal of Stored Products Research*, Vol 42, p.112-135.
- BARROS, H. R. M.; GARCÍA-VILLALBA, R.; TOMÁS-BARBERÁN, F. A.; GENOVESE, M. I. (2016), "Evaluation of The Distribution and Metabolism of Polyphenols Derived from Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) in Mice Gastrointestinal Tract by UPLC-ESI-QTOF", *Journal of Functional Foods*, Vol 22, p. 477-489.
- BELL, L. N.; LABUZA, T. P. (2000), *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm*

- Measurement and Use (2<sup>nd</sup> ed.). American Association of Cereal Chemists, Minnesota.
- BENADO, A. L.; RIZVI, S. S. H. (1985), "Thermodynamic Properties of Water in Rice as Calculated from Reversible and Irreversible Isotherms", *Journal of Food Science*, Vol 50, p. 101-105.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. (1938), "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal American Chemical Society*, Vol 60, p. 309-319.
- CALISKAN, G.; DIRIM, S. N. (2016), "The Effect of Different Drying Processes and the Amounts of Maltodextrin Addition on the Powder Properties of Sumac Extract Powders", *Powder Technology*, Vol 287, p. 308-314.
- CARVALHO, C. A. C.; ÁLVARES, V. S.; CUNHA, C. R.; LIMA, A. A.; MORENO, A. L.; MACIEL, V. T. (2015), "Efeito do Pré-Resfriamento de Frutos de Cupuaçu na Aceitação Sensorial do Néctar", *Revista Agro@mbiente On-line*, Vol 9, p. 91-95.
- CAVALCANTE, C. E. B.; RODRIGUES, S., AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. (2017), "Avaliação dos Parâmetros de Secagem da Polpa de Graviola em Pó Obtida por Secagem em Spray Dryer", *Brazilian Journal of Food Technology*, Vol 20, p. 1-8.
- CAVALCANTE, C. E. B.; RODRIGUES, S.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. (2018), "Comportamento Higroscópico da Polpa de Graviola em Pó Obtida Por Secagem em Spray Dryer", *Brazilian Journal of Food Technology*, Vol 21, p. 1-8.
- COSTA, M. P.; FRASAO, B. S.; SILVA, A. C. O.; FREITAS, M. Q.; FRANCO, R. M.; CONTE JUNIOR, C. A. (2015), "Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Pulp, Probiotic and Prebiotic: Influence on Color, Apparent Viscosity, and Texture of Goat Milk Yogurts", *Journal of Dairy Science*, Vol 98, p. 5995-6003.
- COSTA, M. P.; MONTEIRO, L. M. G.; FRASAO, B. S.; SILVA, A. C. O.; RODRIGUES, B. L.; CHIAPPINI, C. C. J.; CONTE JUNIOR, C. A. (2016), "Consumer Perception, Health Information, and Instrumental Parameters of Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Goat Milk Yogurts", *Journal of Dairy Science*, Vol 100, p. 157-168.
- COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; BALSAMO, V.; MÜLLER, A. J. (2010), "The Effect of Hydrophobic Modifications on the Adsorption Isotherms of Cassava Starch", *Carbohydrate Polymers*, Vol 81, p. 660-667.
- FERRARI, C. C.; RIBEIRO, C. P.; AGUIRRE, J. M. (2012), "Secagem por Atomização de Polpa de Amora-Preta Usando Maltodextrina como Agente Carreador", *Brazilian Journal of Food Technology*, Vol 15, p. 157-165.
- FARAHNAKY, A.; MANSOORIB, N.; MAJZOUBIA, M.; BADI, F. (2016), "Physicochemical and Sorption Isotherm Properties of Date Syrup Powder: Antiplasticizing Effect of Maltodextrin", *Food and Bioproducts Processing*, Vol 98, p. 133-141.
- GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. (2000), "Water Sorption Enthalpy-Entropy Compensation Based on Isotherms of Plum Skin and Pulp", *Journal of Food Science*, Vol 65, p. 680-680.
- HE, X.; LAU, A. K.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C. J.; BI, X. T.; MELIN, S.; KEDDY, T. (2013), "Moisture Sorption Isotherms and Drying Characteristics of Aspen (*Populus tremuloides*)" *Biomass and Bioenergy*, Vol 57, p. 161-167.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, C. (1982). *Handbook of Isotherms*, Academic Press, New York.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. (1976), "Thermodynamics of Water Vapour Sorption by Sugar Beet Root", *Journal of Food Technology*, Vol 11, p. 91-101.
- JAY, M. J. (2005). *Microbiologia de Alimentos*, Artmed, Porto Alegre.
- KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. (1976). "Enthalpy-entropy Compensation. 1. Some Fundamental Statistical Problems Associated with the Analysis of Van't Hoff and Arrhenius

- Data”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol 80, p. 2335-2341.
- LEFFLER, J. E. (1955). “The Enthalpy-Entropy Relationship and its Implications for Organic Chemistry”, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol 20, p. 1202-1231.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. (1996). “The Thin-Layer Drying Characteristic of Garlic Slices”, *Journal of Food Engineering*, Vol 29, p. 75-97.
- MARTINS, M. G.; MARTINS, D. E. G.; PENA, R. S. (2015), “Drying Kinetics and Hygroscopic Behavior of Pirarucu (*Arapaima Gigas*) Fillet with Different Salt Contents”, *LWT - Food Science and Technology*, Vol 62, p. 144-151.
- McMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. (2005), “Enthalpy-entropy Compensation in Sorption Phenomena of Starch Materials”, *Food Research International*, Vol 38, p. 505-510.
- MOREIRA, T. B.; ROCHA, E. M. F. F.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. (2013), “Comportamento das Isotermas de Adsorção do Pó da Polpa de Manga Liofilizada”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Vol 17, p. 1093-1098.
- MOURA NETO, L. G.; ROCHA, É. M. F. F.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. (2015), “Adsorption Isotherms of Hog Plum (*Spondias mombin* L.) Pulp Powder Obtained by Spray Dryer”, *Acta Scientiarum*, Vol 37, p. 273-277.
- MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. (1999), “Sorption Isothermic Heat Determination by Thermal Analysis and Sorption Isotherms”, *Journal of Food Science*, Vol 64, p. 64-68.
- MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. (2016), “Moisture Sorption Isotherms and Storage Study of Spray Dried Tamarind Pulp Powder”, *Powder Technology*, Vol 291, p. 322-327.
- OLIVEIRA, G. H. H.; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. (2015), “Modelling and Thermodynamic Properties of the Drying of Strawberry”, *Brazilian Journal of Food Technology*, Vol 18, p. 314-321.
- OLIVEIRA, M. I. S.; TONON, R. V.; NOGUEIRA, R. I.; CABRAL, L. M. C. (2013), “Stability of Spray-Dried Strawberry Pulp Produced with Different Carrier Agents”, *Brazilian Journal Food Technology*, Vol 16, p. 310-318.
- OULAHNA, D.; HEBRARD, A.; CUQ, B.; ABECASSIS, J.; FAGES, J. (2012), “Agglomeration of Durum Wheat Semolina: Thermodynamic Approaches for Hydration Properties Measurements”, *Journal of Food Engineering*, Vol 109, p. 619-626.
- PEREIRA, A. L. F.; FEITOSA, W. S. C.; ABREU, V. K. G.; LEMOS, T. O.; GOMES, W. F.; NARAIN, N., RODRIGUES, S. (2017), “Impact of Fermentation Conditions on the Quality and Sensory Properties of a Probiotic Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) Beverage”, *Food Research International*, Vol 100, p. 603-611.
- POMBO, J. C. P.; CARMO, J. R.; ARAÚJO, A. L.; MEDEIROS, H. H. B. R.; PENA, R. S. (2019), “Moisture Sorption Behavior of Cupuassu Powder”, *The Open Food Science Journal*, Vol 11, p. 66-73.
- RIZVI, S. S. H. (1986), “Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration”. In: RAO, M.A.; RIZVI, S. S. H; DUTTA, A. K. (Eds.). *Engineering Properties of Foods*. New York: Marcel Dekker, p. 133-214.
- ROCHA, E. M. F. F.; RODRIGUES, S.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. (2014). “Mathematical Modeling for Isotherms of Mango Pulp Powder, Obtained by Atomization”, *Journal of Encapsulation and Adsorption Science*, Vol 4, p. 8-14.
- RODRÍGUEZ-BERNAL, J. M.; FLORES-ANDRADE, E.; LIZARAZO-MORALES, C.; BONILLA, E.; PASCUAL-PINEDA, L. A.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G.; QUINTANILLA-CARVAJAL, M. X. (2015), “Moisture Adsorption Isotherms of the Borojó Fruit (*Borojoa patinoi*. Cuatrecasas) and Gum Arabic Powders”,

- Food and Bioproducts Processing, Vol 94, p. 187-198.
- SANTOS, A. A. C.; FLORÊNCIO, A. K. G. D.; ROCHA, E. M. F. F.; COSTA, J. M. C. (2014), “Physicochemical Evaluation and Hygroscopic Behavior of Powdered Guava Obtained by Spray Drying” *Revista Ciência Agronômica*, Vol 45, p. 508-514,
- SORMOLI, M. E; LANGRISH, T. A. G. (2015), “Moisture Sorption Isotherms and Net Isotheric Heat of Sorption for Spray-Dried Pure Orange Juice Powder”, *LWT - Food Science and Technology*, Vol 62, p. 875-882.
- SOUZA T. C. L; SOUZA H. A; PENA R. S. (2013), “A Rapid Method to Obtaining Moisture Sorption Isotherms of a Starchy Product”, *Starch*, Vol 65, p. 433-436.
- TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. (2000). “Water Sorption Thermodynamic Properties Applied to Persimmon Skin and Pulp”, *Thermochimica Acta*, Vol 343, p. 49-56.
- TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KARINOS, D.; SARAVACOS, D. (1990), “Heat of Sorption of Water in Dried Fruits” *International Journal of Food Science and Technology*, Vol 25, p. 350-363.
- VRIESMANN, L. C.; SILVEIRA, J. L. M.; PETKOWICZ, C. L. O. (2010), “Rheological Behavior of a Pectic Fraction from The Pulp of Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*)”, *Carbohydrate Polymers*, Vol 79, p. 312-317.
- YOGENDRARAJAH, P.; SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; SAEGER, S.; MEULENAER, B. (2015), “Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Whole Black Peppercorns (*Piper nigrum* L.)”, *LWT - Food Science and Technology*, Vol 64, p. 177-188.