

# **PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA DE DOIS GENÓTIPOS DE ARROZ-VERMELHO**

**SUELY MIRANDA CAVALCANTE BASTOS**

Orientador: PROF. DS. DIEGO PALMIRO RAMIREZ ASCHERI

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Goiás – UEG, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas de Anápolis como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola – Sistemas Agroindustriais, para obtenção do título de MESTRE.

Anápolis  
Goiás  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Catálogo na Fonte  
Biblioteca UnUCET – UEG  
Jerusa da Silva Alves Guimarães – CRB 1/1938

B327p Bastos, Suely Miranda Cavalcante.  
Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de dois genótipos de arroz-vermelho. / Suely Miranda Cavalcante Bastos. – Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola, 2009.  
72p. il. ; 31 cm. – (Dissertação / Universidade Estadual de Goiás, Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola)  
1. Bastos, Suely Miranda Cavalcante. II. Oryza sativa, Entalpia diferencial, Entropia diferencial, higroscopicidade. III. Dissertação.

CDU 631:65

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ADSORÇÃO DE ÁGUA  
DE DOIS GENÓTIPOS DE ARROZ-VERMELHO**

**Suely Miranda Cavalcante Bastos**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA AGRÍCOLA

Aprovada em: \_\_/\_\_/\_\_

---

Prof. D.S. Diego Palmiro Ramirez Ascheri  
Orientador  
UEG/UnUCET

---

Prof. D.S. Ivano Alessandro Devilla  
UEG/UnUCET

---

Prof. D.S. Osvaldo Resende  
IFGoiano – Campus Rio Verde

Dedico este trabalho ao João Antonio, meu filho,  
que tão precocemente partiu deste mundo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em cada momento e me permitir a oportunidade de superar mais este imenso desafio.

À EMBRAPA Arroz e Feijão na pessoa da Doutora Priscila Zaczuk Bassinello, por tão gentilmente proporcionar a matéria-prima para o nosso estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro na aquisição de vidrarias e reagentes.

Aos professores do programa, em especial ao Paulo Souza e Ivano, pela valiosa contribuição dada ao longo do curso e pelo respeito e atenção com que sempre me atenderam.

Ao meu orientador, Diego, por todo apoio prestado ao longo de dois anos, a paciência e presteza que atendeu as minhas dúvidas, ao incentivo que me deu com suas constantes e firmes palavras de conhecimento científico e humano, enfim a orientação segura que me permitiu ultrapassar a angústia pela inexperiência que tinha na investigação científica nesta área.

Ao meu esposo pela dedicação, carinho, amizade e por me fazer sentir muito amada.

A minha amada filha Thaís por me ouvir tantas vezes, me apoiar e compartilhar das minhas inquietações.

Ao Fernando, praticamente um filho, pela paciência e ajuda com o computador em várias ocasiões.

À Maria Fernanda por iluminar os meus dias com sua doçura e alegria.

Ao meu netinho que vai chegar por encher minha vida com mais esperança.

A minha mãe Solange pelo amor e orgulho que sente por tudo que faço.

Aos meus irmãos Silvano, Elza, Lirys e Sandra por estarem sempre firmes ao meu lado.

Ao Josué, Renato e Dayanne grandes parceiros de trabalho.

À Virgínia e Euda, amigas queridas, por partilharem seus ombros em tantas ocasiões de desânimo.

A Haydee, Joselma e Ademir por me incentivarem a concretizar este desafio.

A todos os colegas do curso pelos diálogos e debates nos momentos difíceis e alegrias compartilhadas.

## SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 Introdução.....	1
2 Revisão bibliográfica.....	4
2.1 O arroz vermelho.....	4
2.2 Conceitos básicos de termodinâmica.....	7
2.2.1 Sistema isotérmico de adsorção de água.....	7
2.2.2 Pressão de vapor.....	8
2.2.3 Pressão de vapor de equilíbrio.....	9
2.2.4 Água livre e água ligada.....	9
2.2.5 Entalpia (H).....	9
2.2.6 Entropia (S).....	10
2.2.7 Potencial químico ( $\mu$ ).....	10
2.2.8 Fugacidade (f).....	11
2.2.9 Umidade de equilíbrio ( $X_e$ ).....	11
2.2.10 Higrscopicidade.....	12
2.3 Atividade de água ( $A_w$ ).....	12
2.4 Isotermas de adsorção de água.....	14
2.5 Propriedades termodinâmicas.....	16
2.5.1 Entalpia diferencial ou calor diferencial de sorção ( $\Delta H_d$ ).....	17
2.5.2 Entropia diferencial de sorção ( $\Delta S_d$ ).....	19
2.5.3 Energia livre de Gibbs (G).....	20
2.5.4 Temperatura isocinética ( $T_F$ ).....	21
2.5.5 Teoria da compensação entalpia-entropia.....	21
3 Material e métodos.....	23
3.1 Matéria prima.....	23

3.2 Preparo das amostras.....	23
3.3 Determinação das isotermas de adsorção de água.....	23
3.4 Determinação das propriedades termodinâmicas de adsorção de água.....	25
3.5 Análise estatística.....	26
4 Resultados e discussão.....	29
4.1 Isotermas de adsorção de água.....	29
4.2 Efeito dos fatores temperatura e genótipo de arroz-vermelho nas isotermas de adsorção de água.....	32
4.2.1 Teor de água de equilíbrio na monocamada ( $X_m$ ).....	32
4.2.2 Coeficientes C e k do modelo de GAB.....	35
4.3 Propriedades termodinâmicas de adsorção de água.....	37
4.3.1 Entalpia diferencial.....	37
4.3.2 Entropia diferencial.....	40
4.3.3 Teoria compensatória e temperatura iso-cinética.....	42
5 Conclusão.....	45
6 Referências bibliográficas.....	47
APÊNDICES.....	57
APÊNDICE A.....	57
APÊNDICE B.....	57
APÊNDICE C.....	58
APÊNDICE D.....	71



## LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1 -	Fugacidade e coeficiente de fugacidade de vapor de água em equilíbrio com o líquido saturado, a uma atmosfera de pressão .....	14
TABELA 2 -	Atividades de água de distintos sais a várias temperaturas .....	24
TABELA 3 -	Modelos matemáticos de adsorção de água de dois e de três parâmetros .....	27
TABELA 4 -	Teores médios de água de equilíbrio ( $X_e$ ) e erro padrão da média (EPM) dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 obtidos em várias temperaturas e atividades de água ( $A_w$ ) .....	29
TABELA 5 -	Coeficientes do modelo de GAB ( $X_m$ , C e k) obtidos das isotermas de adsorção dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e erro padrão da estimativa (SEE), obtidos em diferentes temperaturas .....	30
TABELA 6 -	Análises de variância aplicadas valores médios dos coeficientes $X_m$ , C e k do modelo matemático de GAB ajustado às isotermas de adsorção de água dos grão de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05 .....	33
TABELA 7 -	Valores dos coeficientes da equação de Arrhenius aplicada aos parâmetros $X_m$ , C e k do modelo de GAB .....	35
TABELA A1 -	Quantidades de sal (g) e de água para se obter a umidade relativa (UR) .....	57
TABELA C1 -	Ensaio preliminares da adequação de um modelo matemático aos resultados experimentais das isotermas de adsorção de água de grãos dos genótipos de arroz-vermelho PB01 .....	58
TABELA C2 -	Ensaio preliminares da adequação de um modelo matemático aos resultados experimentais das isotermas de adsorção de água de grãos dos genótipos de arroz-vermelho PB05 .....	64
TABELA D1 -	Variação do calor isostérico ( $\Delta H_d$ ) e da entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) de adsorção de água das variedades de arroz-vermelho em função ao teor de umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) .....	71

## LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Esquema representativo de um sistema isotérmico de adsorção de água.....	8
FIGURA 2 - Isotermas de adsorção e dessorção de água .....	15
FIGURA 3 - Isósteras de adsorção de água .....	19
FIGURA 4 - Esquema dos recipientes utilizados no processo de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 .....	25
FIGURA 5 - Isotermas de adsorção de água de genótipos de arroz-vermelho em diferentes temperaturas e ajustados ao modelo matemático de GAB a) PB01 e b) PB05 .....	31
FIGURA 6 - Variação do teor de água de equilíbrio correspondente à monocamada molecular ( $X_m$ ) dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, em função da temperatura.....	34
FIGURA 7 - Variação dos coeficientes do modelo matemático de GAB ( $C$ e $k$ ), obtidos por meio das isotermas de adsorção de água dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, em função da temperatura .....	36
FIGURA 8 - Variação da entalpia diferencial de adsorção de água ( $\Delta H_d$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ), dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05 .....	38
FIGURA 9 - Variação da entropia diferencial de adsorção de água ( $\Delta S_d$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ), dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05 .....	41
FIGURA 10 - Correlação entre entalpia diferencial ( $\Delta H_d$ ) e entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho: a) PB01 e b) PB05.....	43
FIGURA B1 - Pesagem diária dos recipientes de sorção com amostras de arroz-vermelho variedades PB01 e PB05 para os experimentos de adsorção	57

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- $A_w$  - atividade de água (adimensional)  
 $C$  - constante de Guggenheim relacionada às propriedades da monocamada (adimensional)  
 $c_0$  - constante pré-exponencial (adimensional)  
 $^{\circ}\text{C}$  - grau Celsius  
 $E_a$  - energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 EPM - erro padrão da média  
 $f$  - fugacidade (bar)  
 $f_a$  - fugacidade do vapor de água (bar)  
 $f_a^{\bullet}$  - fugacidade do vapor de água no ar (bar)  
 $G$  - genótipo de arroz vermelho  
 GAB - modelo de Guggenheim–Anderson–deBoer  
 GLR - grau de liberdade do erro do modelo matemático  
 $H$  - entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $H_m$  - entalpia de adsorção de água correspondentes à primeira camada ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $H_n$  - entalpias de adsorção de água correspondente às camadas subseqüentes ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $H_1$  - entalpia de condensação do vapor de água pura ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $\bar{H}_d$  - entalpia diferencial média ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $k$  - fator do modelo de GAB que corresponde às propriedades da multicamada (adimensional)  
 $k_0$  - constante pré-exponencial (adimensional)  
 $K$  - graus Kelvin  
 $m$  - número de pares de dados de  $\Delta H_d$  x  $\Delta S_d$   
 $m_e$  - massa no equilíbrio (g)  
 $m_i$  - massa seca (g)  
 $m_s$  - matéria seca  
 $n$  - número de observações experimentais  
 $P_a^{\bullet}$  - pressão exercida pela água pura (bar)  
 $Q_{st}$  - calor isostérico de sorção de água ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $q_{st}$  - calor líquido de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $R$  - constante real dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )  
 $R^2$  - coeficiente de determinação

S - entropia ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$\bar{S}_d$  - entropia diferencial média ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

SEE - erro padrão da estimativa

t - teste t

$T_{\text{hm}}$  - temperatura média harmônica (graus Kelvin)

$T_F$  - temperatura isocinética (graus Kelvin)

U.R.E. - umidade relativa de equilíbrio

$X_e$  - teor de água de equilíbrio ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{\text{ms}})^{-1}$ )

$X_m$  - teor de água na monocamada ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{\text{ms}})^{-1}$ )

$X_{m0}$  - fator de Arrhenius (adimensional)

$Y_i$  - i-ésimo valor observado experimentalmente

$\bar{Y}$  - valor médio das observações experimentais

$\hat{Y}_i$  - valor estimado por meio do modelo matemático de sorção para o elemento  $i$  da amostra

$\alpha$  - intervalo de confiança

$\gamma_f$  - coeficiente de fugacidade de vapor de água

$\Delta H_d$  - entalpia diferencial ou calor diferencial de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta S_d$  - entropia diferencial de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$\Delta G$  - energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H_1$  - valores das diferenças entre  $H_m$  e  $H_n$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta H_2$  - valores das diferenças entre  $H_1$  e  $H_n$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\lambda_{\text{vap}}$  - entalpia de vaporização ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\mu$  - potencial químico ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\mu_0$  - potencial químico do estado padrão ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\mu_1$  - potencial químico da água ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

## RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo geral o estudo das propriedades termodinâmicas e cinéticas de adsorção de água do arroz-vermelho em casca dos genótipos PB01 e PB05, nas temperaturas de 30, 50 e 70°C e atividades de água que variaram de 0,1 a 0,9. Foram testados diferentes modelos para prever o comportamento de adsorção de água dos grãos de arroz-vermelho dos quais se escolheu o modelo de GAB para estimar a entalpia e a entropia diferenciais de adsorção de água. Também foi estimada a energia livre de Gibbs e temperatura isocinética das isotermas e, por meio da correlação linear entre os dados da entalpia versus entropia diferenciais, se verificou a teoria da compensação comparando estas propriedades entre os genótipos de arroz-vermelho estudados. Os resultados mostraram que os modelos de Chung & Pfof, Chen-Clayton, Henderson e GAB se adequam bem às isotermas de adsorção de água. Estas isotermas indicam que o teor de água de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura de sorção e que o valor do teor de água de equilíbrio correspondente à monocamada diminui com o aumento da temperatura. Para uma atividade de água constante os teores de água de equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura de adsorção para ambos os genótipos de arroz-vermelho estudados e poderão possuir maior estabilidade durante seu armazenamento em teores de água de equilíbrio correspondentes à monocamada. Os valores do teor de água de equilíbrio na monocamada de PB05 são superiores aos de PB01 nas temperaturas de 30 e 50°C, enquanto que para acima dos 50°C ocorre o inverso. A entalpia e a entropia diferenciais aumentam exponencialmente com o decréscimo do teor de água de equilíbrio para ambos os genótipos e essa dependência foi representada por meio de um modelo exponencial. Não existem diferenças entre os valores de entalpia e entropia diferenciais de adsorção em função do teor de água de equilíbrio para os genótipos PB01 e PB05 e observou-se que quanto maior a quantidade de água adsorvida pelo arroz-vermelho menor é o valor da entropia diferencial. Através da correlação linear foi verificada a compensação química entre a entalpia e entropia diferenciais dos dois produtos. Os valores positivos encontrados para a energia livre de Gibbs indicam que em ambos os produtos o processo de adsorção não ocorre espontaneamente.

Palavras-chave: *Oryza sativa*, entalpia diferencial, entropia diferencial, higroscopicidade, isotermas de adsorção de água, propriedades físico-químicas.

## ABSTRACT

The present work aimed at the general study of thermodynamic properties and kinetics of adsorption of water in red rice bark of the genotypes in PB01 and PB05, in temperatures of 30, 50 and 70°C and water activities ranging from 0,1 to 0,9. We tried different models to predict the water adsorption behavior for red rice grains, from which the GAB was the chosen model to differential enthalpy and entropy estimation. We used the GAB model to estimate the differential enthalpy and differential entropy of water adsorption. Then, through the linear correlation between these data, we evaluate the Gibbs free energy and isotherm isocinetic temperature. We used the compensation theory, always looking for to compare these properties between the different red rice genotypes. Our results show that the models of Chung & Pfoest, Chen-Clayton, Henderson and GAB fit well the adsorption isotherms of water. These isotherms demonstrate that the equilibrium moisture content decreases with increasing temperature of sorption and the amount of water content equilibrium in the monolayer decreases with increasing temperature. For a constant activity of water the levels of water balance decreased with the adsorption temperature increment for the both red rice genotype. The studied samples can be more stable during store on levels of water balance corresponding to the monolayer. The values of water content in equilibrium monolayer of PB05 are higher than that of PB01 at temperatures of 30 and 50°C, while for temperature above 50°C occur the opposite. The differential enthalpy and entropy increase exponentially with the decrease of water content at equilibrium for both genotypes, this dependence was represented by an exponential model. There are no differences between the values of enthalpy and differential entropy of adsorption as a function of water content at equilibrium for the genotypes PB01 and PB05 and it was observed that the greater the amount of water adsorbed by the red rice, lower is the value of the differential entropy. By linear correlation was verified the chemical compensation between differential enthalpy and differential entropy of the two products. The positive values founded for Gibbs free energy indicate that both products the process of adsorption does not occur spontaneously.

**Keywords:** *Oryza sativa*, differential enthalpy, differential entropy, hygroscopic, adsorption isotherms of water, physicochemical properties

## 1 INTRODUÇÃO

O arroz é o cereal mais cultivado e consumido pelo homem em todos os continentes (ALONSO et al., 2005). Porém, no Brasil, nenhum outro tipo especial de arroz possui maior importância do que o arroz-vermelho (PEREIRA e RAMOS, 2004). A denominação “arroz-vermelho” deve-se à coloração avermelhada do pericarpo dos grãos, devido ao acúmulo de antocianina (PANTONE e BAKER, 1991) ou de tanino (AGOSTINETO et al., 2001). As variedades de arroz colorido quase sempre são valorizadas pelas suas propriedades benéficas para a saúde. O arroz colorido tem um maior teor de nutrientes que o arroz branco sem casca ou polido (FAO, 2005).

Recentemente foi descoberto que o arroz colorido tem atividade antioxidante (ITANI et al., 2002) e está ganhando popularidade no Japão como um alimento funcional devido ao seu elevado teor de polifenóis. O crescente interesse pelo arroz-vermelho no Japão levou ao aparecimento de vários produtos secundários como macarrão colorido, bolos e bebidas alcoólicas (PANTINDOL et al., 2006).

Apesar de ser uma praga no Sul do Brasil e uma cultura desconhecida da maioria da população brasileira, o arroz-vermelho é considerado um dos principais componentes na dieta alimentar das populações que habitam grande parte do Semi-Árido nordestino brasileiro. O arroz-vermelho cultivado no nordeste pertence à mesma espécie do arroz-vermelho planta invasora (*Oryza sativa*). A diferença é que, botanicamente, um já existe na forma cultivada, enquanto o outro é uma forma espontânea. Ou seja, enquanto o cultivado vem sendo submetido a um longo processo de seleção, o espontâneo, como o nome diz, continua uma planta silvestre (PEREIRA e RAMOS, 2004; PEREIRA et al., 2007).

Embora o arroz-vermelho seja um produto de boa qualidade alimentar, bastante consumido e integrante de uma rica culinária regional no nordeste brasileiro, são raras as pesquisas científicas realizadas com este tipo de arroz.

As condições ambientais em que o arroz-vermelho é produzido são fatores cruciais para sua conservação. Altas temperaturas e umidades relativas elevadas ou mesmo muito baixas podem causar a proliferação de microrganismos ou quebrar os grãos durante seu beneficiamento. Durante o armazenamento estes parâmetros devem ser controlados para diminuir o impacto que causam na qualidade do arroz. As isotermas e as propriedades termodinâmicas de adsorção podem relacionar o estado da água e a energia necessária associadas à transferência de calor e de massa para prever a estabilidade, definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de

temperatura e umidade relativa, além de definir os teores de água propícios ao início de atividade de agentes que irão provocar a deterioração do arroz-vermelho.

Durante a adsorção, a água adsorvida pelo produto se encontra em equilíbrio com a água no estado de vapor no ar da atmosfera que o rodeia, por isso também é chamado de umidade relativa no equilíbrio (U.R.E.). As isotermas de adsorção são as representações gráficas do teor de água presente no alimento frente à atividade de água em condições isotérmicas onde o material está em equilíbrio higroscópico com o ambiente em que se encontra e não existe mudanças na massa da amostra (GARCÍA e MARTÍNEZ, 2006). De acordo com esses autores, em numerosas ocasiões procurou-se, a partir de mecanismos termodinâmicos de adsorção, desenvolver modelos matemáticos que se ajustem aos dados experimentais obtidos, tendo como base as propriedades físico-químicas e termodinâmicas. Os modelos matemáticos que se usam com maior frequência são os propostos por Langmuir, Freundlich e por Brunauer, Emmett e Teller (BET) a nível da monocamada. Porém, o modelo matemático que descreve os fenômenos termodinâmicos da água nos alimentos em todos os pontos experimentais das isotermas de adsorção é o modelo de GAB.

As propriedades termodinâmicas de adsorção de água são facilmente calculadas, pois relacionam o teor de água de equilíbrio do arroz com o meio que o circunda a uma temperatura e umidade relativa determinadas. São calculadas a partir de isotermas de sorção e permitem a interpretação dos resultados experimentais em conformidade com a teoria (CHEMKHIA et al., 2004; KAYA e KAHYAOGLU, 2006).

As principais propriedades termodinâmicas são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção (KAYA e KAHYAOGLU, 2006).

A entalpia diferencial de sorção ( $\Delta H_d$ ) é usada como um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico (FASINA et al., 1997), de acordo com o tipo de força exigida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. É utilizada para projetar secadores capazes de fornecer calor acima da entalpia de vaporização ( $\lambda_{vap}$ ) de modo a secar o material em baixos níveis de teor de água. A entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) relaciona-se com o número de sítios ativos de adsorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico (MADAMBA et al., 1996). A  $\Delta S_d$  pode ser usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA et al., 2002).

O presente trabalho teve por objetivo geral contribuir no estudo das propriedades termodinâmicas de adsorção de água de dois genótipos de grãos de arroz-vermelho em



condições extremas de secagem e ou de armazenamento do produto. Os objetivos específicos foram: determinar as isotermas de adsorção nas temperaturas de 30, 50 e 70°C e, a partir dos dados experimentais, testar diferentes modelos de sorção que predigam o comportamento de adsorção dos grãos de arroz-vermelho e a partir do melhor modelo de sorção estimar as propriedades termodinâmicas: entalpia diferencial, entropia diferencial, energia livre de Gibbs e temperatura isocinética.

## 2 Revisão bibliográfica

De acordo com a literatura consultada se deparou que o Brasil carece de informações quanto às propriedades termodinâmicas de adsorção de água dos grãos de arroz-vermelho em casca. No entanto, existem duas correntes de informação, por um lado, o arroz-vermelho é referido como uma planta invasora nos cultivos do arroz branco e por esse motivo existem vários trabalhos sobre o controle seletivo deste arroz. Por outro lado, pesquisadores não medem esforços para salvar esta espécie por apresentar variabilidade, potencial útil aos programas de melhoramento genético e grande importância socioeconômica para algumas áreas do Brasil dentre as quais o Nordeste, sendo componente relevante da dieta alimentar destas populações (PEREIRA e RAMOS, 2004) e pelos adeptos da alimentação natural, além de ser um produto de maior valor no mercado (SEGATTO et al., 2007).

Portanto, a seguir se abordarão algumas características do arroz-vermelho e na sequência se apresentarão os principais conceitos termodinâmicos de adsorção de água.

### 2.1 O arroz-vermelho

O arroz (*Oryza sativa* L.) é o cereal mais cultivado e consumido do mundo, tanto em regiões tropicais como temperadas por ser considerado um alimento básico e essencial para uma dieta saudável com grande fonte energética devido aos altos teores de amido; é a base da dieta diária de mais da metade da população mundial (NAVES e BASSINELLO, 2006).

Este cereal é, portanto, um alimento de extrema importância para a segurança alimentar da população mundial e, em função disso, aspectos relacionados à sua produção, à qualidade do grão e consumo são continuamente monitorados e avaliados em profundidade para que seu suprimento seja garantido. Órgãos internacionais, como a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação – FAO têm salientado a necessidade do contínuo desenvolvimento de pesquisas sobre o arroz, devido a sua posição estratégica em programas para diminuir a fome, pobreza e má nutrição humana.

De acordo com Alonso et al. (2005), o Brasil está entre os dez principais produtores mundiais de arroz com cerca de 11 milhões de toneladas para consumo. Essa produção é oriunda de dois sistemas de cultivo: irrigado e de sequeiro. O cultivo do arroz irrigado destaca-se na região sul (60% da produção no Brasil) e no Brasil Central é cultivado o arroz de sequeiro, sendo a maior parte sob mata ou pastagem nativa.

Conforme Pereira e Ramos (2004) existem catalogadas 23 espécies pertencentes ao gênero *Oryza* L., das quais apenas duas são cultivadas, *Oryza glaberrima* Steud. e *Oryza sativa* L. A primeira é originária do oeste da África e ficou praticamente restrita àquele continente, enquanto a segunda tem origem no sudeste asiático e é atualmente plantada em mais de uma centena de países. Apesar das espécies *Oryza sativa* L. apresentarem grãos brancos, aliás, o tipo que predominou universalmente, todas elas podem apresentar grãos com o pericarpo vermelho.

As primeiras sementes da espécie *Oryza sativa* L., vieram do Oriente para a cidade de Veneza pela rota das especiarias, depois do século XV. Dali o arroz-vermelho foi levado para Portugal de onde, por sua vez, acabou sendo transportado para o Brasil. A denominação “arroz-vermelho” deve-se à coloração avermelhada do pericarpo dos grãos, devido ao acúmulo de tanino ou de antocianina.

No Brasil, as primeiras sementes de arroz-vermelho foram introduzidas na Capitania do Maranhão, no século XVII trazidas pelos primeiros colonos oriundos do Arquipélago dos Açores e foi disseminado entre os lavradores de então, que passaram a denominá-lo de arroz-vermelho, arroz-da-terra e arroz-de-veneza. No século seguinte, a Coroa de Portugal só tinha interesse no comércio do arroz branco para suprir as necessidades da Metrópole, então em 1772 o arroz-vermelho foi proibido de ser plantado no Maranhão, mesmo tendo a grande preferência da população nativa por causa do seu sabor diferenciado em relação ao arroz branco.

A seguir, o arroz-vermelho acabou migrando para a Região Semi-Árida, onde as condições de clima e de solos são menos favoráveis para a cultura do arroz do que as do Maranhão. Ali ele se encontra em produção até hoje e passou a ser chamado de Venez, Venez de Arista, Venez-de-Abril (em Minas Gerais), Mineiro (em Alagoas) e Arroz-de-Piancó (na Paraíba). No Estado do Maranhão, ele é chamado de Vinez.

Entre a cultura do arroz branco no Brasil o arroz-vermelho é considerado planta daninha. De acordo com Marchezan et al. (2001) a presença de arroz-vermelho nas áreas de produção de arroz irrigado é vista como o principal entrave à elevação do rendimento do arroz. Como pertence à mesma espécie do arroz branco cultivado é grande a dificuldade para eliminá-lo. Nos seus estudos para recomendações técnicas de arroz irrigado no Tocantins, Santos et al. (2002) verificaram que a semeadura realizada diretamente no solo sobre cobertura vegetal previamente dessecada com herbicida e sem revolvimento reduz consideravelmente a incidência de arroz-vermelho como erva daninha.

Agostineto et al. (2002) concluíram que os herbicidas *glyphosate*, *glufosinate* e *paraquat* podem ser usados seletivamente para suprimir a produção de sementes de arroz-vermelho, quando aplicados na fase de maturação do arroz irrigado. A adoção desta tecnologia depende de haver diferença de ciclo do arroz-vermelho em relação ao arroz branco cultivado.

O arroz-vermelho, considerado “praga” nas culturas de arroz branco e praticamente desconhecido da maioria da população brasileira é considerado um dos principais componentes da dieta alimentar do nordestino. É cultivado principalmente nos Estados da Paraíba, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Ceará e Bahia, sendo também encontrado em alguns municípios do norte de Minas Gerais. Nesses locais ele é consumido com ou sem doce, com ou sem canela, mas preferencialmente cozido no leite. Segundo Almeida (2005), em todas essas áreas, a sua produção está relacionada com o hábito alimentar das populações locais, mas, apesar de sua grande importância, esse arroz se encontra em franco processo de extinção devido à forte concorrência da indústria do arroz branco e ao despovoamento do meio rural. Estima-se que a sua área atualmente plantada esteja reduzida a um terço do que já foi no passado.

Iguaria gastronômica do nordestino, o arroz-vermelho é um alimento especial nas casas das famílias e nos restaurantes do interior. Os seus pratos mais famosos são o arroz-de-leite e o arrubação (arroz preparado com feijão-macassar). O seu caldo é muito empregado na alimentação de crianças, visando o controle de diarreias. No sul do Ceará, o arroz-vermelho é o principal componente da dieta alimentar das mulheres parturientes e, na Chapada Diamantina, na Bahia, é utilizado no preparo de pratos típicos, como o arroz-de-garimpeiro. (PEREIRA et al., 2007).

O arroz-vermelho é fator de subsistência do agricultor da região nordeste do Brasil. É plantado principalmente por pequenos agricultores utilizando-se de sistemas de produção bastante rudimentares sem uso de qualquer tecnologia. Consolida-se como importante patrimônio genético e base para os programas de melhoramento de arroz nos centros de pesquisas. Trata-se de um mercado que existe há mais de 200 anos nessa região – em algumas regiões do nordeste o arroz branco nunca entrou. Para não perder sua característica principal, que é a cor do pericarpo, o arroz-vermelho é consumido na forma integral ou semi-integral e assim termina sendo mais nutritivo do que o branco (PEREIRA et al., 2007).

Na tentativa de resgatar esse valioso patrimônio alimentar e genético, a Embrapa vem desenvolvendo uma pesquisa visando à coleta, a conservação, a difusão da produção e do consumo do arroz-vermelho no Nordeste do Brasil. Assim, procura efetivamente contribuir

para reduzir o processo de erosão genética desse cereal e aumentar a segurança alimentar das populações locais, além de estar preservando uma tradição fortemente arraigada em considerável parcela do povo da região.

Apesar de ter mercado considerável e demanda crescente, sua produção é muito pequena e artesanal e a tendência aponta para a sua extinção. Entretanto, este cenário faz com que seu valor de mercado seja bem superior ao arroz tradicional chegando a valer o dobro do melhor arroz branco vendido no país. Além da baixa tecnologia agregada ao processo produtivo, uma grande preocupação é o baixo percentual de grãos inteiros durante o descascamento que quase sempre é artesanal, são raras as indústrias que trabalham com este produto (ALMEIDA, 2005).

O arroz-vermelho contém altos teores de amido fáceis de serem degradados pelas condições ambientais adversas a sua conservação. Conhecendo as características termodinâmicas de adsorção é possível estabelecer critérios de conservação dos grãos em temperaturas e umidades que possam diminuir a atividade de microrganismos, e assim sustentar a estabilidade por longo período de armazenamento e também calcular a quantidade mínima de energia gasta para evaporar maior quantidade de umidade do produto em menor tempo de secagem.

Almeida (2005) alerta que a preservação e o aproveitamento da variabilidade genética desse arroz devem merecer prioridades imediatas, levando-se em conta que o abandono desse material pode representar a ameaça iminente de desaparecimento de um inestimável repositório de genes, que se conservados e manejados convenientemente, serão de grande importância para a segurança alimentar de grande parte das famílias nordestinas e também para o melhoramento genético do arroz.

## **2.2 Conceitos básicos de termodinâmica**

### **2.2.1 Sistema isotérmico de adsorção de água**

Um sistema isotérmico de adsorção de água é formado por duas fases (Figura 1a): uma fase gasosa pura correspondente à substância que se adsorve, ou seja, adsorvato, onde está presente o vapor de água pura, e outra fase condensada (por exemplo, o arroz-vermelho), o adsorvente, que apresenta sítios ativos ou sítios de adsorção altamente polares onde se adsorve a fase gasosa.

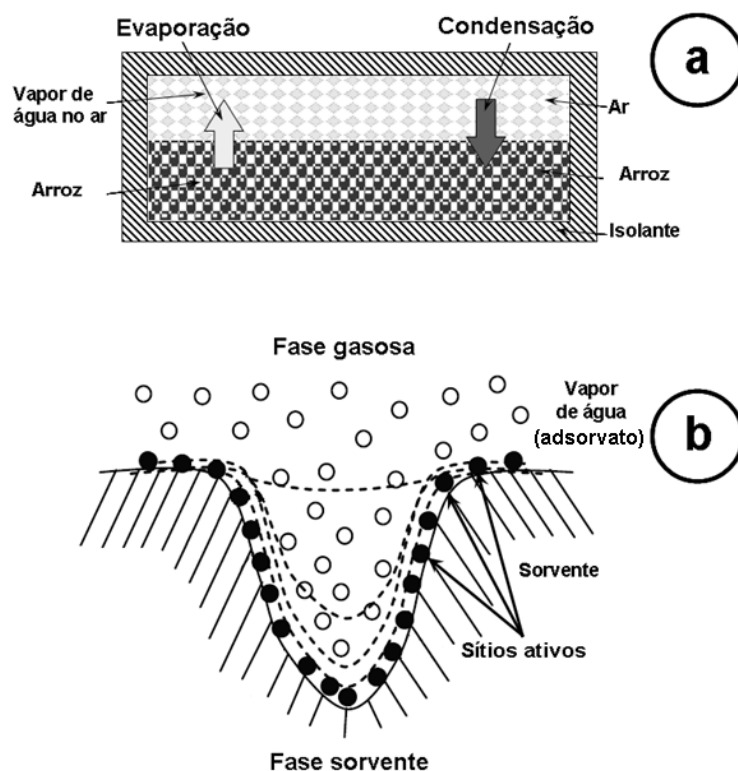


FIGURA 1 - Esquema representativo de um sistema isotérmico de adsorção de água.

Estes sítios ativos podem estar localizados na superfície do sorvente ou também em todo o volume da fase sorvente (Figura 1b). Em materiais orgânicos, por exemplo, os grupos -OH, -NH<sub>3</sub> e COO- são sítios ativos disponíveis para formar pontes de hidrogênio com a água (BOUVIER, 2001; GUY, 2001).

Para efeito de cálculos das propriedades termodinâmicas, considera-se que o sistema adsorvato/sorvente encontra-se em equilíbrio termodinâmico em uma temperatura constante  $T$ . Esta temperatura  $T$  é menor que a temperatura crítica do vapor de água, de tal forma que a pressão parcial de saturação do vapor de água esteja em equilíbrio com sua correspondente fase líquida pura.

### 2.2.2 Pressão de vapor

As moléculas de água encontram-se na fase líquida em constante movimento e, com o aumento da temperatura, aumenta também a energia cinética das moléculas até que, a uma dada temperatura, um certo número de moléculas do líquido possui energia cinética suficiente

para escapar da sua superfície passando do estado líquido ao estado gasoso (CHANG, 1994). A este processo chama-se evaporação ou vaporização (Figura 1).

Quando este fenômeno ocorre, as moléculas gasosas produzidas pela evaporação exercem certa pressão de vapor.

No entanto, o processo de evaporação não continua indefinidamente, porque à medida que aumenta a concentração de moléculas na fase de vapor, algumas dessas moléculas voltam à fase líquida, pois quando colidem com a superfície do líquido, ficam presas pelas forças intermoleculares existentes neste. Este processo chama-se condensação (Figura 1).

### **2.2.3 Pressão de vapor de equilíbrio**

Quando a velocidade de condensação iguala-se à velocidade de evaporação o sistema atinge um equilíbrio dinâmico, sendo a pressão de vapor medida neste estado denominada de pressão de vapor de equilíbrio e corresponde a pressão máxima que um líquido exerce a uma dada temperatura. A pressão de vapor é constante e aumenta com o aumento da temperatura (CHANG, 1994).

### **2.2.4 Água livre e água ligada**

A água livre é a porção do conteúdo total de água dos alimentos que está disponível para as mudanças físicas (evaporação), químicas (escurecimento) e microbiológicas, tornando-se a principal responsável pela deterioração do produto orgânico. Esta água pode ser medida e por meio de seu valor pode-se determinar a suscetibilidade do produto a degradação. A água ligada é a porção do conteúdo total da água presente no alimento que está intimamente ligada aos sítios ativos dos constituintes químicos que fazem parte do composto orgânico. Esta água ligada não pode ser removida ou utilizada como solvente para qualquer tipo de reação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

### **2.2.5 Entalpia (H)**

A entalpia (H) quantifica o fluxo de calor para dentro ou para fora de um sistema, em condições de pressão constante. Fisicamente, a entalpia representa a energia total transformada em trabalho (RIZVI, 1986).

Segundo Castellan (1986), a entalpia de vaporização molar ( $\lambda_{\text{vap}}$ ) é a energia necessária para vaporizar um mol de um líquido e está diretamente relacionada com a intensidade das forças intermoleculares que existem no líquido: se a ligação entre as moléculas for forte, estas não passam tão facilmente para a fase de vapor como acontece se a ligação entre as moléculas for fraca. Assim, quanto mais fortes forem as ligações intermoleculares de um líquido, mais baixa é a sua pressão de vapor e mais elevada é a sua entalpia de vaporização, pois é necessário fornecer maior quantidade de energia para que as moléculas adquiram energia cinética suficiente para poderem passar da fase líquida a fase gasosa.

### 2.2.6 Entropia (S)

A entropia (S) mede o grau de desordem molecular de um sistema. Quanto mais desordenado for o sistema maior será a sua entropia; contrariamente um sistema ordenado tem baixa entropia (CASTELLAN, 1986). As moléculas do sistema a uma alta temperatura estão altamente desorganizadas, tanto em termos de suas localizações como em termos da ocupação de seus estados de energia translacional, rotacional e vibracional. Uma pequena transferência de energia resultará em uma adição relativamente pequena na desordem. Em contraste, as moléculas de um sistema à baixas temperaturas estão em estados de energia mais baixos e a mesma quantidade de calor fornecida tem um efeito pronunciado no grau de desordem. Quando uma certa quantidade de calor é transferida para um corpo frio a mudança na entropia é maior do que se for transferida para um corpo quente. Este argumento sugere que a mudança na entropia deve ser inversamente proporcional à temperatura em que a transformação ocorre.

De acordo com Rizvi (1986), a entropia para uma determinada temperatura quantifica trabalho perdido e fornece a medida de energia que não está disponível para executar um trabalho.

### 2.2.7 Potencial químico ( $\mu$ )

O potencial químico ( $\mu$ ) é o estado termodinâmico da água que interage com os componentes químicos de uma substância. Mede a resposta do sistema em relação a uma dada substância, estabelece os critérios de equilíbrio entre as fases da substância – é o parâmetro que está relacionado com a energia livre de Gibbs parcial molar e constitui a força impulsora das



transformações físicas (RIZVI, 1986), isto é, contribui para a textura da substância. É definido como:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln A_w \quad (1)$$

Em que  $\mu_1$  é o potencial químico da água;  $\mu_0$  é o potencial químico do estado padrão; R é a constante real dos gases e  $A_w$  é a atividade de água.

### 2.2.8 Fugacidade (f)

A fugacidade (f) é uma grandeza termodinâmica, medida em unidades de pressão, a qual está relacionada com o potencial químico de uma substância, caracterizada pela sua tendência de escape de uma fase ou compartimento. A fugacidade expressa a atividade química de uma substância e tem sido aplicada principalmente em problemas termodinâmicos implicando equilíbrio entre fases, especialmente nos cálculos elaborados na separação em processos químicos, tais como extração líquida, destilação e adsorção. Assim, a variável termodinâmica da fugacidade substitui a pressão de um gás na expressão analítica do seu potencial químico e permite exprimir de forma relativamente simples as propriedades de um gás. A palavra fugacidade vem do latim *fugacitas*, que é a expressão da qualidade de fugaz, ou seja, aquilo que com velocidade foge ou desaparece (CASTELLAN, 1986).

### 2.2.9 Teor de água de equilíbrio ( $X_e$ )

O teor de água de equilíbrio de um material, numa determinada temperatura, é definido como a umidade deste, correspondente ao equilíbrio entre as pressões de vapor da água no material e no meio ambiente. Esta variável determina a umidade mínima que o material pode atingir para um determinado conjunto de condições operacionais tendo o seu valor importância fundamental na modelagem do processo de secagem. As condições do ar na secagem com ar ambiente não são constantes, o que torna a determinação das isotermas de equilíbrio indispensável à avaliação da interação do sólido com o vapor d'água presente no ar de secagem (LEHN e PINTO, 2004).

### 2.2.10 Higroscopicidade

É uma característica físico-química que tem por finalidade estabelecer se o produto sob determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar tende a sorver ou dessorver água (CARLOS, et al., 2005).

### 2.3 Atividade de água ( $A_w$ )

De acordo com Rizvi (1986), para o sistema semelhante ao da Figura 1 a uma atmosfera de pressão, os potenciais químicos da água no arroz ( $\mu_1$ ) e do vapor de água no ar ( $\mu_0$ ), estão em equilíbrio (Equação 2).

$$\mu_1 + R T \ln(f_a) = \mu_0 + R T \ln(A_w) \quad (2)$$

Em que  $f_a$  é a fugacidade do vapor de água presente no arroz.

Segundo a lei de Raoult (CASTELLAN, 1986), a atividade de uma substância pura é igual a 1, portanto, para a água pura, o termo  $\ln A_w$  da equação 2 iguala-se a zero. Denominando a fugacidade do vapor de água no ar por  $f_a^\bullet$  a Equação 2 fica:

$$\mu_0 = \mu_1 + R T \ln(f_a^\bullet) \quad (3)$$

Incluindo a Equação 3 na Equação 2 e resolvendo para  $A_w$ :

$$A_w = \left( \frac{f_a}{f_a^\bullet} \right)_T \quad (4)$$

A Equação 4 indica que a atividade de água de um sistema semelhante ao da Figura 1 é igual à razão da fugacidade da água presente no alimento e sua fugacidade no estado de referência para uma mesma temperatura.

Uma vez que a fugacidade de vapor de água em equilíbrio com a água pura, definida como fugacidade do estado de referência, é igual à pressão exercida pela água pura ( $P_a^\bullet$ ), então a atividade de água se expressa como:

$$A_w = \left( \gamma_f \frac{P_a}{P_a^\bullet} \right)_T \quad (5)$$

Em que  $\gamma_f$  é o coeficiente de fugacidade de vapor de água.

Na Tabela 1 encontram-se valores dos coeficientes de fugacidade de vapor de água em função da pressão e da temperatura, onde se observa que para baixas pressões  $\gamma_f \rightarrow 1$  nas temperatura consideradas, indicando que  $\gamma_f$  pode ser omitido quando tende à idealidade.

Portanto, a atividade de água de um alimento pode ser definida como a razão da pressão parcial do vapor de água presente no alimento e a pressão de vapor de água pura na mesma temperatura.

$$A_w = \left( \frac{P_a}{P_a^\bullet} \right)_T \quad (6)$$

No equilíbrio, existe uma relação entre  $A_w$  de um alimento e a umidade relativa de equilíbrio (U.R.E.) do ar (em %) no ambiente fechado em que esse se encontra e, portanto, é sempre 100 vezes maior que o valor de  $A_w$  (COULTATE, 1996):

$$A_w = \frac{\% \text{ U.R.E.}}{100} \quad (7)$$

A relação entre a U.R.E. e a  $A_w$  permite prever quais alimentos irão ganhar ou perder umidade quando forem expostos a um ar com determinada umidade.

O grau em que a água interage com os componentes químicos presentes e contribui para a textura do alimento é definido como teor de água de equilíbrio ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{\text{ms}})^{-1}$ )

TABELA 1 - Fugacidade e coeficiente de fugacidade de vapor de água em equilíbrio com o líquido saturado, a uma atmosfera de pressão.

Temperatura (°C)	Saturação			Fugacidade (bar) a 1 atm (1,01325)
	Pressão (bar)	Fugacidade (bar)	Coeficiente de fugacidade	
	(± 0,1%)	(± 0,1%)	(± 0,1%)	(± 0,1%)
0,01	0,00611	0,00611	0,9995	
10,00	0,01227	0,01226	0,9992	
20,00	0,02337	0,02334	0,9988	
30,00	0,04242	0,04235	0,9982	
40,00	0,07376	0,07357	0,9974	
50,00	0,12336	0,12291	0,9954	
60,00	0,19920	0,19821	0,9950	
70,00	0,31163	0,30955	0,9933	
80,00	0,47362	0,46945	0,9912	
90,00	0,70114	0,69315	0,9886	
100,00	1,01320	0,99856	0,9855	0,9986
110,00	1,43260	1,40650	0,9818	1,0004
120,00	1,98530	1,94070	0,9775	1,0019
130,00	2,70110	2,62710	0,9726	1,0031
140,00	3,61350	3,49430	0,9670	1,0042
150,00	4,75960	4,57260	0,9607	1,0051
160,00	6,18040	5,89400	0,9537	1,0059
170,00	7,92020	7,49170	0,9459	1,0066
180,00	10,02700	9,39930	0,9374	1,0072
190,00	12,55200	11,65000	0,9282	1,0077
200,00	15,55000	14,27800	0,9182	1,0081
210,00	19,07900	17,31600	0,9076	1,0085
220,00	23,20100	20,79300	0,8962	1,0089
230,00	27,97800	24,79300	0,8842	1,0092
240,00	33,48000	29,18100	0,8716	1,0095
250,00	33,77500	34,14100	0,8584	1,0098
260,00	46,94000	39,06300	0,8445	1,0100
270,00	55,05100	45,70200	0,8302	1,0103
280,00	64,19100	52,33500	0,8153	1,0105
290,00	74,44800	59,55400	0,7999	1,0106
300,00	85,91600	67,36700	0,7841	1,0108

FONTE: Hass (1970)

#### 2.4. Isotermas de adsorção de água

Produtos desidratados, em contato com ar, em condições de temperatura e U.R.E constantes, adsorvem umidade do meio alcançando uma concentração de umidade conhecida como teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ). No entanto, produtos hidratados nessas mesmas condições, desorvem umidade para o meio até atingir a umidade de equilíbrio. O termo “sorção” é designado ao fenômeno de adsorção e desorção de água que têm lugar em uma

matéria quando submetida a um ambiente de temperatura e  $A_w$  controlada por um processo de secagem ou de re-hidratação (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Este fenômeno é estudado por meio das isotermas de sorção de água que são representações gráficas da umidade de equilíbrio com diferentes valores de  $A_w$  com temperatura constante e são chamadas de curvas de umidade de equilíbrio ou isotermas de sorção de água (KUMAR, 1974).

Na Figura 2 estão indicadas estas representações gráficas onde a ordenada indica o teor de água do alimento em gramas de água por gramas de matéria seca e a abscissa indica a atividade de água do alimento no equilíbrio para uma temperatura determinada ou a umidade relativa do meio que o rodeia.

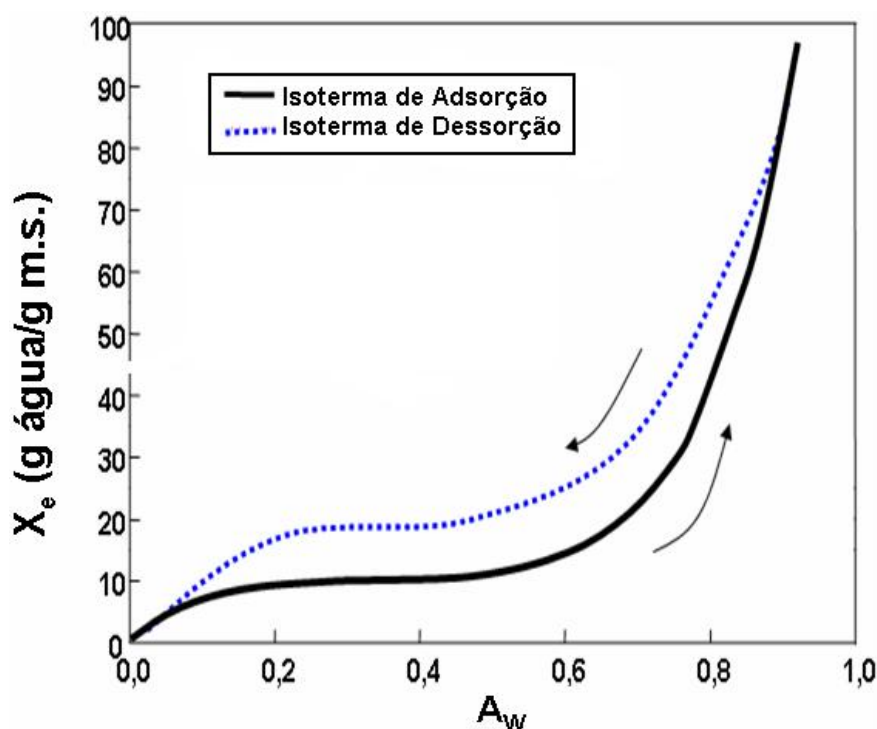


FIGURA 2 – Representação gráfica de isotermas de adsorção e dessorção de água (BOBBIO e BOBBIO, 2001).

Segundo Brunauer et al. (1938), as isotermas de sorção foram classificadas em cinco tipos. As isotermas do tipo I são chamadas de isotermas de Langmuir, as isotermas do tipo II são chamadas de sigmoidal ou de estrutura em S e os demais tipos, III, IV e V não possuem nome específico.

Na predição de isotermas de sorção de umidade são usados, na maioria dos casos, modelos matemáticos. A maior vantagem da utilização desses modelos matemáticos é

possibilitar a construção de uma isoterma utilizando poucos pontos experimentais, a qual pode ser facilmente interpolada ou extrapolada para obtenção de pontos nas regiões de baixas e altas  $A_w$ , pontos estes de difícil determinação experimental, devido à limitação dos higrômetros (baixas  $A_w$ ) e o desenvolvimento de fungos (altas  $A_w$ ).

Numerosos são os modelos com capacidade de prever uma isoterma sendo a maioria com equivalência entre si (BOQUET et al., 1980). Os modelos bi-paramétricos são muito utilizados por serem de fácil solução matemática e fornecerem, na maioria das vezes, resultados satisfatórios na região de umidades relativas intermediárias de maior interesse na área de alimentos (CAURIE, 1981). Atualmente, a equação tri-paramétrica de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) é muito utilizada para prever valores de atividade de água na faixa de 0,0 – 1,0 por permitir um melhor ajuste dos dados de sorção dos grãos.

A equação de GAB é descrita como (KAPSALIS, 1986):

$$X_e = \frac{X_m C k A_w}{(1 - k A_w)(1 - k A_w + C k A_w)} \quad (8)$$

Em que  $X_e$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{\text{ms}})^{-1}$ );  $X_m$  = umidade na monocamada quantificada em ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{\text{ms}})^{-1}$ );  $C$  = constante de Guggenheim relacionada às propriedades da monocamada e  $k$  = fator que corresponde às propriedades da multicamada.

Uma boa estimativa dos parâmetros desta equação depende do método de regressão e do pacote estatístico utilizado.

## 2.5. Propriedades termodinâmicas

Em termodinâmica são estudadas as trocas de energia que ocorrem quando os sistemas passam de um estado de equilíbrio para outro e ela tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias. Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade do produto e otimização das condições de operação dos processos industriais (MARCINKOWSKY, 2006).

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

Segundo Aviara et al. (2004) as propriedades termodinâmicas dos alimentos são importantes na análise dos fenômenos de transporte de massa e de calor durante a secagem. A partir destas propriedades pode-se determinar o teor de água final na qual o alimento deve ser seco para que seja obtido um produto estável, assim como calcular a energia necessária para remover uma determinada quantidade de água do alimento.

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

As propriedades termodinâmicas são calculadas a partir dos modelos matemáticos de isotermas de sorção e, embora já tenham sido publicados inúmeros artigos a respeito do comportamento de sorção de alimentos, só ultimamente têm sido disponibilizados para a comunidade científica um número maior de trabalhos sobre características termodinâmicas.

### **2.5.1. Entalpia diferencial ou calor diferencial de sorção ( $\Delta H_d$ )**

A entalpia diferencial ou calor diferencial de sorção, freqüentemente referido também como calor isostérico de sorção de água ( $Q_{st}$ ) corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo sistema a pressão constante e fornece a intensidade da força de ligação entre o sólido e a água, ou seja, o estado de adsorção entre os mesmos. É o calor total de sorção de um alimento e usado como um indicador do estado da água sorvida pelo alimento (FASINA et al., 1997). O estado da água sorvida indica a estabilidade física, química e microbiológica do alimento sob armazenamento (LABUZA, 1968).

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

O calor líquido de sorção ( $q_{st}$ ) é definido como o calor total de sorção no alimento menos a entalpia de vaporização ( $\lambda_{vap}$ ), numa determinada temperatura (TSAMI et al., 1990). Ocorrem de duas maneiras:

a) quando a água é adsorvida - o calor de adsorção é a quantidade de energia que o alimento necessita para adsorver água;

b) quando a água é desorvida - o calor de desorção é a quantidade de energia requerida para quebrar as forças intermoleculares entre as moléculas de água e a superfície do alimento (RIZVI, 1986).

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

Segundo Iglesias e Chirife (1976), a entalpia diferencial se origina da equação de Clausius-Clapeyron, assumindo que:

a) a entalpia de vaporização e o excesso de entalpia diferencial permanecem inalterados com a variação da temperatura

b) o teor de água do sistema permanece constante.

Sendo assim  $q_{st}$  é calculado como:

$$q_{st} = -R \left[ \frac{\delta \ln(A_w)}{\delta \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_{X_e} \quad (9)$$

O subscrito  $X_e$  da Equação 9 significa que  $q_{st}$  está sendo calculado em teores de água de equilíbrio constantes.

A entalpia diferencial de sorção é calculada somando o valor da entalpia de vaporização e o valor calculado de  $q_{st}$ , equação 10.

$$\Delta H_d = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (10)$$

Para estimar o  $q_{st}$  são necessários dados experimentais de isotermas de sorção de água do alimento obtidos em pelo menos duas temperaturas diferentes.

Para calcular os valores de  $q_{st}$  utiliza-se um modelo matemático que expressa explicitamente o valor da  $A_w$ . Fazendo uso da equação de GAB (Equação 8) a atividade de água é calculada explicitamente como:



$$A_w = \frac{2 + \left(\frac{X_m}{X_e} - 1\right) \cdot C - \left\{ \left[ 2 + \left(\frac{X_m}{X_e} - 1\right) \cdot C \right]^2 - 4 \cdot (1 - C) \right\}^{0,5}}{2 \cdot k \cdot (1 - C)} \quad (11)$$

E com os valores de  $A_w$  são calculadas as isósteras de sorção por meio da equação 9. As isósteras são representadas graficamente pelo logaritmo natural da  $A_w$  versus o inverso da temperatura absoluta, cujas inclinações correspondem a  $-q_{st}/R$  (Figura 3). A partir dessa informação calcula-se os valores de  $q_{st}$  em seus respectivos valores de umidade de equilíbrio (KAPSALIS, 1986).

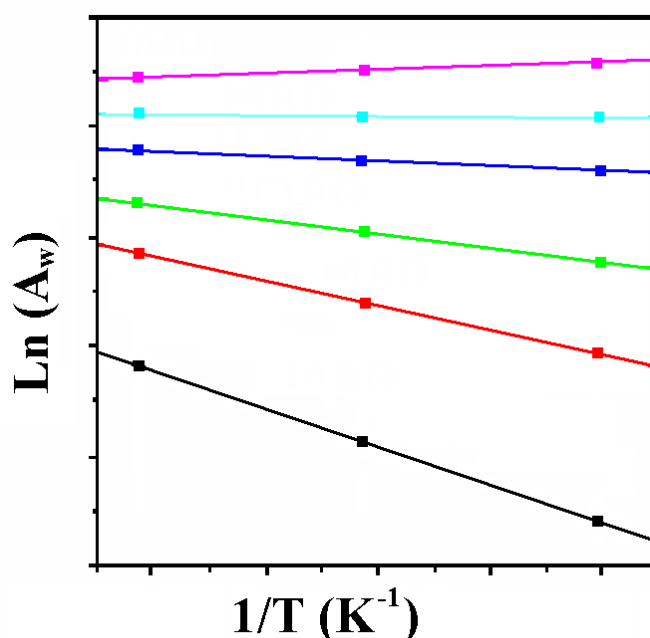


FIGURA 3 - Isósteras de adsorção de água (MARTUCCI e ASCHERI, 1996).

A variação da entalpia negativa representa uma transformação exotérmica, ou seja, com liberação de calor enquanto que uma variação da entalpia positiva representa uma transformação endotérmica, ou seja, com absorção de calor.

### 2.5.2. Entropia diferencial de sorção ( $\Delta S_d$ )

A entropia diferencial de sorção de um alimento é uma função de estado e revela o grau de desordem em um sistema, de tal forma que quanto maior a desordem, maior a entropia associada a este sistema, sendo útil na interpretação de processos como dissolução, cristalização e hidratação que geralmente ocorrem durante a sorção de água por produtos

alimentícios. É proporcional ao número de sítios ativos para um determinado nível de energia (MADAMBA et al., 1996). Esta energia é quantificada como a diferença entre a entalpia diferencial e a mudança de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) da água sorvida dividida pela temperatura absoluta (T):

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H_d - \Delta G}{T} \quad (12)$$

Segundo Rizvi (1986)  $\Delta G$  da água adsorvida é encontrada pela seguinte equação:

$$\Delta G = R T \ln(A_w) \quad (13)$$

Portanto,

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H_d - R T (\ln A_w)}{T} \quad (14)$$

### 2.5.3 Energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ )

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

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

A equação que calcula a variação da energia livre é (CASTELLAN, 1986):

$$\Delta G = \Delta H_d - T \Delta S_d \quad (15)$$

### 2.5.4 Temperatura isocinética ( $T_F$ )

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

### 2.5.5 Teoria da compensação entalpia-entropia

A teoria da compensação entalpia-entropia propõe uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial em um determinado processo e geralmente é empregada na avaliação de fenômenos físicos como adsorção e dessorção de água. A compensação ocorre em função das mudanças na interação molecular entre soluto e solvente. Quando um sistema estruturado contendo diversos compostos passa por uma transformação, geralmente ocorrem alterações na entalpia e na entropia. Quanto mais forte a interação molecular ou a força de ligação entre os compostos, conceito associado à entalpia, maior a redução na liberdade configuracional e, conseqüentemente, maior a ordem no sistema, relacionado à entropia. Portanto, essas duas propriedades termodinâmicas apresentam proporcionalidade, conforme sugere a teoria da compensação entalpia-entropia (FERRO-FONTÁN et al., 1982).

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

$$T_{hm} = \frac{3}{\sum_{i=1}^3 \frac{1}{T_i}} \quad (16)$$

Em que  $T_i$  é a temperatura absoluta correspondente à  $i$ -ésima temperatura utilizada na obtenção das isotermas de adsorção.

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

$$T_F = \hat{T}_F \pm t_{m-2, \alpha/2} \cdot \sqrt{\text{Var}(T_F)} \quad (17)$$

Sendo  $T_F$  e  $\text{Var}(T_F)$  calculados por:

$$\hat{T}_F = \frac{\sum (\Delta H_d - \Delta \bar{H}_d) \cdot (\Delta S_d - \Delta \bar{S}_d)}{\sum (\Delta S_d - \Delta \bar{S}_d)^2} \quad (18)$$

$$\text{Var}(T_F) = \frac{\sum (\Delta H_d - \Delta G - \hat{T}_F \cdot \Delta S_d)}{(m-2) \cdot \sum (\Delta S_d - \Delta \bar{S}_d)^2} \quad (19)$$

Em que  $m$  é o número de pares de dados de  $\Delta H_d$  x  $\Delta S_d$ ,  $t$  é o valor do teste  $t$  a  $(m-2)$  graus de liberdade,  $\alpha$  é o intervalo de confiança,  $\Delta \bar{H}_d$  é a média da entalpia diferencial e  $\Delta \bar{S}_d$  é a média da entropia diferencial.

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

### **3 Material e métodos**

#### **3.1 Matéria prima**

Foram utilizados dois genótipos de arroz-vermelho em casca: PB01 e PB05, fornecidos pela Embrapa Arroz e Feijão (Santo Antonio/GO) e cultivados no Campo Experimental da Embrapa Meio-Norte (Teresina/PI) em julho de 2007 e colhidos em novembro de 2007. Amostras de cinco quilogramas de cada genótipo de arroz-vermelho foram acondicionadas em sacos plásticos e conduzidas para o Laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Vegetais do Curso de Engenharia Agrícola da Unidade Universitária de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual de Goiás (UEG/UnUCET), Anápolis – GO, onde os ensaios experimentais foram realizados.

#### **3.2 Preparo das amostras a**

As amostras passaram por uma limpeza retirando-se palhas, detritos e grãos quebrados e carunchados. Dos grãos inteiros de arroz-vermelho se determinou o teor de água de acordo com a metodologia descrita por Silva et al. (2000) detectando-se teores de água de 12,78% e 11,65% b.u. para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente. As amostras foram acondicionadas em embalagem de polietileno, fechadas, identificadas e armazenadas sob refrigeração à temperatura de  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  até sua posterior utilização.

As amostras utilizadas nos ensaios de adsorção de água foram desidratadas em estufa com recirculação de ar forçada (FANEM) à temperatura de  $60^\circ\text{C}$  até massa constante detectada após sete dias de secagem. O teor de água final foi aproximadamente de 2% em base seca.

#### **3.3 Determinação das isotermas de adsorção de água**

As isotermas foram obtidas em atividades de água entre 0,112 e 0,973 e nas temperaturas de 30, 40 e  $50^\circ\text{C}$ . Essas temperatura foram estabelecidas porque representam temperaturas de secagem dos grãos em baixas ( $30^\circ\text{C}$ ) e em altas temperaturas ( $50^\circ\text{C}$ ) (SILVA et al., 2000; SOARES et al., 2001). A temperatura de  $70^\circ\text{C}$  foi considerada como a

temperatura máxima utilizada para secagem de grãos de arroz em secadores de fluxos intermitentes.

As soluções saturadas dos seguintes sais foram utilizadas para gerar os ambientes de diferentes atividades de água (Tabela 2): cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>), nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e sulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A quantidade de sal (g) utilizada para uma determinada quantidade de água (mL) se encontra no Apêndice A.

TABELA 2 - Atividades de água de distintos sais a várias temperaturas.

Sal	Atividade de água (A <sub>w</sub> )		
	30°C	50°C	70°C
LiCl	0,113	0,112	0,112
MgCl <sub>2</sub>	0,323	0,304	0,288
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,525	0,488	0,458
NaCl	0,752	0,749	0,746
KCl	0,844	0,818	0,796
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,973	0,962	0,952

Fonte: Greenspan (1977) e Palipane e Driscoll (1992).

As isotermas foram determinadas pelo método estático de acordo com Spiess e Wolf (1987) modificado por Ascheri et al. (2003). A determinação da massa seca (m<sub>i</sub>) foi realizada colocando-se aproximadamente 1 g da amostra em recipiente de polietileno (com capacidade de 28 mL, isento de umidade e de massa conhecida) e transferido para estufa com recirculação de ar forçado a 75°C até atingir massa constante. Em seguida, os recipientes foram colocados em potes de vidro que contêm as soluções saturadas dos sais. Os potes de vidro possuíram tampa hermética e uma capacidade de 1500 mL (Figura 4).

Em triplicata, os potes de vidro devidamente identificados contendo as amostras de arroz-vermelho foram acondicionados em incubadora B.O.D. da marca Marconi MA 415 à temperatura de 30°C e em estufas ajustadas às temperaturas de 50 e 70°C. Os recipientes foram pesados periodicamente em intervalos de 24 h em uma balança semi-analítica marca GEHAKA BG 400 com precisão de 0,001 g, até atingir massa constante (m<sub>e</sub>) (Apêndice B). Os teores de água de equilíbrio (X<sub>e</sub>) em kilogramas de água por 100 kilogramas de matéria seca (kg<sub>a</sub> (100 kg<sub>ms</sub>)<sup>-1</sup>) foram calculados por meio da seguinte equação:

$$X_e = \frac{m_e - m_i}{m_i} \times 100 \quad (20)$$

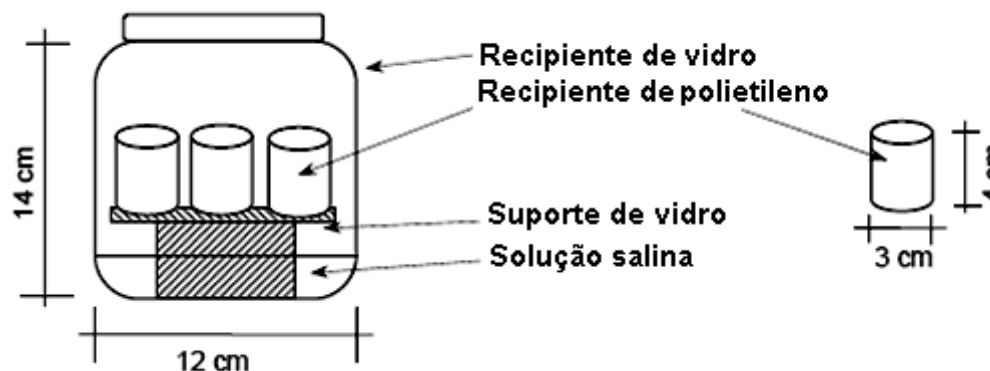


FIGURA 4 - Esquema dos recipientes utilizados no processo de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 (RODOVALHO, 2008).

### 3.4. Determinação das propriedades termodinâmicas de adsorção de água

Os cálculos da entalpia e entropia diferenciais foram realizados no software Microsoft Excel 2003.

O calor diferencial de adsorção ( $\Delta H_d$ ), em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , foi determinado utilizando-se a Equação 10. A entalpia de vaporização ( $\lambda_{\text{vap}}$ ), na temperatura máxima de trabalho ( $70^\circ\text{C}$ ), foi obtido a partir da Equação 21, com T em graus Celsius (MESSE, 2003):

$$\lambda_{\text{vap}} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (21)$$

O calor líquido de sorção ( $q_{\text{st}}$ ), em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , foi calculado utilizando-se a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 22) relacionando a atividade de água e a temperatura absoluta correspondentes a uma determinada umidade de equilíbrio (RIZVI, 1986; BELL e LABUZA, 2000):

$$\left[ \ln \left( \frac{A_{w1}}{A_{w2}} \right) = \frac{-q_{\text{st}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]_{X_e} \quad (22)$$

Em que  $R$  é a constante real dos gases igual a  $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Para este cálculo assumiu-se o calor de sorção independente das mudanças de temperatura. O coeficiente angular da reta  $\ln(A_w)$  versus  $T^{-1}$  para  $X_e$  constante corresponde ao valor de  $-q_{st}/R$ .

A entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ),  $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , foi determinada utilizando-se a Equação 14.

A teoria da compensação foi analisada com base na correlação linear entre os dados de  $\Delta H_d$  versus  $\Delta S_d$  de acordo com a Equação 23:

$$\Delta H_d = T_F \cdot \Delta S + \Delta G \quad (23)$$

Em que  $T_F$  é a temperatura isocinética (em Kelvin), que foi comparada com a média harmônica ( $T_{hm}$ ) das temperaturas utilizadas na experimentação.

A temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ) foi calculada de acordo com a Equação 16.

A temperatura isocinética ( $T_F$ ) foi utilizada para avaliar a validade da teoria compensatória, conforme teste estatístico de Krug, utilizando intervalo de confiança de 95%.

### 3.5. Análise estatística

As médias das respostas obtidas foram expressas em valor  $\pm$  erro padrão da média (LUNET et al., 2006). O erro padrão da média (EPM) foi calculado de acordo com a Equação 24.

$$\text{EPM} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}} \quad (24)$$

Em que  $n$  é o número de observações experimentais;  $Y_i$  é o  $i$ -ésimo valor observado experimentalmente;  $\bar{Y}$  é o valor médio das observações experimentais.



Os modelos matemáticos descritos na Tabela 3 foram ajustados aos dados experimentais das isotermas de adsorção de água por meio de análise de regressão não-linear adotando o nível de significância de 5% ( $p \leq 0,05$ ) para os testes dos parâmetros da regressão.

TABELA 3 - Modelos matemáticos de adsorção de água de dois e de três parâmetros.

Modelo	Referência	Modelo matemático de adsorção
Chung & Pfof	Chirife e Iglesias (1978)	$X_e = \frac{1}{B} (\ln A - \ln(-\ln A_w))$ (25)
Halsey	Chirife e Iglesias (1978)	$X_e = \left( \frac{-A}{\ln A_w} \right)^{1/B}$ (26)
Oswin	Chirife e Iglesias (1978)	$X_e = A \left( \frac{A_w}{1 - A_w} \right)^B$ (27)
GAB	Kapsalis (1986)	$X_e = \frac{A.B.C.A_w}{(1 - C.A_w).(1 - C.A_w + B.C.A_w)}$ (28)
Henderson Mod.	Pena et al. (2000)	$X_e = \left[ \frac{-\ln(1 - A_w)}{A.B} \right]^{1/C}$ (29)
Chen-Clayton	Chirife e Iglesias (1978)	$X_e = \frac{-1}{A} \ln \left[ \frac{\ln(A_w)}{B} \right]$ (30)

A, B e C = constantes características das equações de dois e de três parâmetros.

Para a adequação do melhor modelo matemático que explicasse as variações do teor de água de equilíbrio em função da atividade de água se compararam os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os valores dos erros padrão da estimativa (SEE), calculados de acordo com as Equações 31 e 32, respectivamente (VIEIRA, 2004).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \left( \hat{Y}_i - \bar{Y} \right)^2}{\sum_{i=1}^{i=n} \left( Y_i - \bar{Y} \right)^2} \quad (31)$$

Em que  $\hat{Y}_i$  é o correspondente valor estimado por meio do modelo matemático de sorção (Tabela 3), para o elemento  $i$  da amostra.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - GLR}} \quad (32)$$

Em que GLR é o grau de liberdade do modelo matemático utilizado (Tabela 3). Os GLR adotados para os modelos de dois e de três parâmetros foram de 2 e 3, respectivamente.

A fim de verificar os efeitos que as variáveis independentes temperatura (T) e genótipo de arroz-vermelho (G) causam nas isotermas de adsorção de água se realizou uma análise de variância (ANOVA) a nível de 5% de significância. As variáveis resposta foram os coeficientes do modelo matemático preditivo. As respostas significativas foram submetidas a análise de regressão não-linear adotando o nível de 5% de probabilidade (GOMES, 2000).

A correlação entre a entalpia e entropia diferenciais foi obtida por meio de regressão linear ao nível de 5% de probabilidade (GOMES, 2000).

Para o desenvolvimento das análises estatísticas foi utilizado o software estatístico Statistic versão 6.0, e para encontrar os parâmetros obtidos para todos os modelos se adotou o método matemático *Simplex and Quasi-Newton*. Para a elaboração dos gráficos foi utilizado o programa Origin versão 5.0.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Isotermas de adsorção de água

Considerando que a quantidade de energia requerida durante o processo de adsorção de água depende, dentre de outros fatores, das condições iniciais dos grãos e do teor de água de equilíbrio, se determinaram as isotermas de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 nas temperaturas de 30, 50 e 70°C para atividades de água que variaram entre 0,112 e 0,973. Os resultados estão na Tabela 4 e se mostraram consistentes por possuírem valores de erro padrão da média muito pequenos em comparação com a média (entre 8 a 700 vezes menor).

TABELA 4 - Teores médios de água de equilíbrio ( $X_e$ ) e erro padrão da média (EPM) dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 obtidos em várias temperaturas e atividades de água ( $A_w$ )\*.

30°C			50°C			70°C		
$A_w$	$X_e \pm \text{EPM}$		$A_w$	$X_e \pm \text{EPM}$		$A_w$	$X_e \pm \text{EPM}$	
	PB01	PB05		PB01	PB05		PB01	PB05
0,113	1,198±0,146	1,392±0,049	0,112	1,432±0,054	0,661±0,001	0,112	0,651±0,035	0,222±0,057
0,323	4,477±0,321	4,629±0,078	0,304	3,233±0,085	3,503±0,104	0,288	1,738±0,023	2,147±0,078
0,525	7,149±0,200	7,571±0,197	0,488	5,266±0,061	5,228±0,039	0,458	2,614±0,084	3,030±0,156
0,752	11,411±0,244	11,771±0,033	0,749	10,017±0,080	10,163±0,071	0,746	8,252±0,035	7,926±0,337
0,844	13,335±0,027	14,077±0,118	0,818	11,553±0,047	11,500±0,126	0,796	8,766±0,013	8,275±0,045
0,973	21,984±0,087	22,947±0,310	0,962	19,284±0,380	19,517±0,072	0,952	17,655±0,037	16,916±0,287

\* Médias  $\pm$  erro padrão da média obtidas de três repetições.

No Apêndice C estão os resultados da estatística aplicada para a adequação do melhor modelo matemático de adsorção de água aos dados experimentais das isotermas obtidas dos genótipos PB01 e PB05, respectivamente. Os valores dos coeficientes de determinação e dos erros padrão da estimativa de cada regressão não-linear mostraram que os modelos de Chung & Pfost, Chen-Clayton, Henderson e GAB se ajustaram bem aos dados experimentais observados apresentando valores de  $R^2$  maiores de 0,99 e SEE menores de 0,60.

Como um dos propósitos do presente trabalho foi de escolher um modelo matemático que represente adequadamente as isotermas de adsorção do arroz-vermelho e, ao mesmo

tempo, que explique e quantifique o efeito da temperatura do fenômeno de adsorção, escolheu-se a equação de GAB para este fim, pelo fato de relacionar as energias de interação entre a monocamada e as camadas múltiplas em função da temperatura de um determinado sítio de adsorção de água. Rizvi (1986) e Chen (1990) referem que os modelos de Chung & Pfost e Henderson não prevêm com precisão informações do estado físico da água de sorção e, ainda, há necessidade da inclusão da temperatura como um dos termos da equação para esse fim.

Os coeficientes do modelo de GAB estão descritos na Tabela 5 e sua representação gráfica está na Figura 5.

TABELA 5 - Coeficientes do modelo de GAB ( $X_m$ , C e k) obtidos das isotermas de adsorção dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e erro padrão da estimativa (SEE), obtidos em diferentes temperaturas\*.

Genótipos do Arroz-Vermelho	Temperatura (°C)	Coeficientes			$R^2$	SEE
		$X_m \pm EPM$	$C \pm EPM$	$k \pm EPM$		
PB01	30°C	4,870±0,109	5,102±0,408	0,810±0,004	0,993	0,612
	50°C	4,382±0,062	3,959±0,150	0,818±0,006	0,998	0,305
	70°C	4,526±0,049	1,117±0,034	0,832±0,001	0,997	0,371
PB05	30°C	5,051±0,081	5,321±0,123	0,811±0,006	0,995	0,541
	50°C	4,637±0,080	3,211±0,196	0,812±0,002	0,996	0,407
	70°C	3,416±0,219	2,095±0,307	0,860±0,008	0,993	0,509

\* Médias  $\pm$  erros padrão da média estimados de três repetições,  
 $X_m$  = teor de umidade de equilíbrio (kg H<sub>2</sub>O/100 kg ms),  
 C, k = constantes adimensionais do modelo de GAB

Nas isotermas da Figura 5 se pode constatar que, para uma temperatura constante, o teor de água de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água e as curvas possuem uma estrutura sigmoideal do tipo II (IUPAQ, 1985) que, segundo Al-Muhtaseb et al. (2004), é característica de compostos que possuem superfícies hidrofílicas.

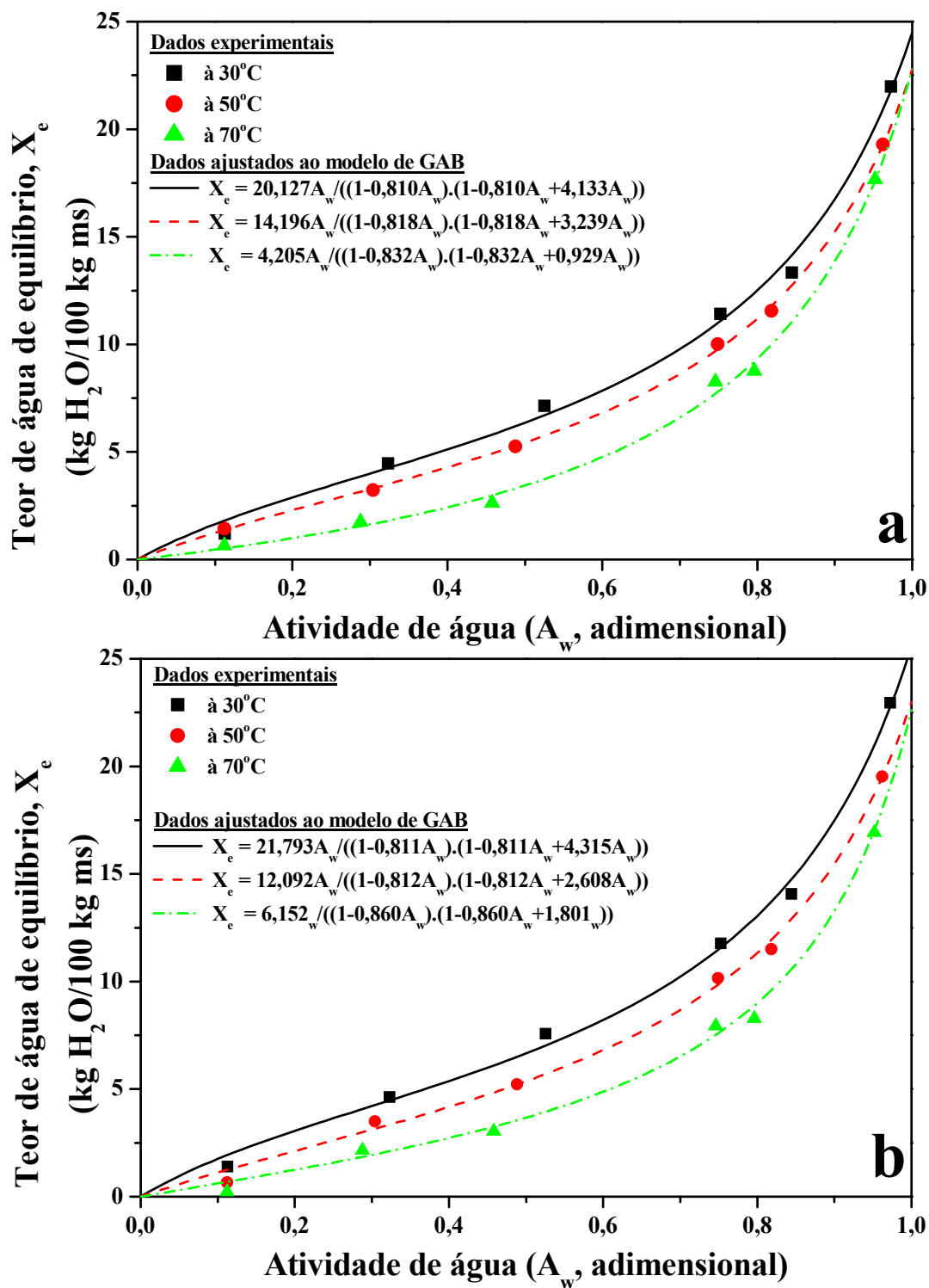


FIGURA 5 - Isothermas de adsorção de água de genótipos de arroz-vermelho em diferentes temperaturas e ajustados ao modelo matemático de GAB a) PB01 e b) PB05.

Nessas isotermas também se observa que para uma atividade de água constante os teores de água de equilíbrio diminuem com o aumento da temperatura de adsorção. Esta tendência pode ser atribuída a uma redução do número total de sítios de adsorção de água como um resultado das mudanças físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura (GOULA et al., 2008).

Segundo Palipane e Driscoll (1992) e Hossain et al. (2001), com o aumento da temperatura aumenta o grau de desordem molecular da água presentes na superfície do adsorvente tornando-a instável e facilitando a quebra das ligações intermoleculares entre as moléculas de água e os sítios de adsorção permitindo a vaporização da água e, conseqüentemente, a diminuição do teor de água de equilíbrio. No entanto, constituintes de menor peso molecular presentes no material adsorvente podem causar efeito contrário, isto é, em altas temperaturas e atividades de água pode ocorrer uma dissolução endotérmica dos açúcares, por exemplo. Myhara e Sablani (2001) e Ascheri et al. (2007) em suas pesquisas relataram que o teor de água de equilíbrio de produtos com alto teor de açúcares em atividade de água até 0,55 diminui à medida que a temperatura aumenta, enquanto que em níveis mais elevados de atividade de água aumenta à medida que a temperatura aumenta. No presente estudo, as isotermas do arroz-vermelho não dependem do efeito da atividade de água devido ao fato de que a casca dos grãos do arroz-vermelho possui elevado teor de fibras e sólidos insolúveis.

## **4.2 Efeito dos fatores temperatura e genótipo de arroz-vermelho nas isotermas de adsorção de água**

Para verificar os efeitos que causam os fatores temperatura e genótipo nas isotermas de adsorção do arroz-vermelho PB01 e PB05, se aplicou uma ANOVA nos coeficientes do modelo de GAB (Tabela 6) e se constatou uma interação entre os fatores estudados ( $p < 0,05$ ) indicando que a variação dos valores dos coeficientes  $X_m$ ,  $C$  e  $k$  dependem do efeito sinérgico da temperatura e do fator genótipo. A continuação discute cada um desses coeficientes.

### **4.2.1 Teor de água de equilíbrio na monocamada ( $X_m$ )**

O valor de  $X_m$  é importante porque pode ser relacionado com o início de uma série de reações químicas de deterioração dos grãos e também porque indica a quantidade de água que está fortemente ligada a sítios ativos de adsorção. Geralmente é considerado como sendo o

teor de água de equilíbrio onde o grão pode permanecer muito estável. Para as amostras de arroz-vermelho  $X_m$  possui valores inferiores de 5,1 ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$ ) e superiores de 3,4  $\text{kg} (\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1})$ , numa faixa de temperatura de 30 a 70°C.

TABELA 6 - Análises de variância aplicadas aos valores médios dos coeficientes  $X_m$ , C e k do modelo matemático de GAB ajustado às isotermas de adsorção de água dos grão de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05.

Fonte de variação	G. L.	Quadrado médio			Teste F		
		$X_m$	C	K	$X_m$	C	K
Genótipo (G)	1	0,2277	0,1015	0,0002	5,777 *	0,600 <sup>n.s.</sup>	2,9 <sup>n.s.</sup>
Temperatura (T)	2	1,4735	19,5595	0,0022	37,382 **	115,633 **	26,5 **
G x T	2	0,8838	1,1232	0,0005	22,423 **	6,640 *	5,7 *
Erro	12	0,0394	0,1692	0,0001	-	-	-
Total	17	-	-	-	-	-	-

G.L. = graus de liberdade;

\* Significativo ao nível de 5% ( $p < 0,05$ ).

\*\* Altamente significativo ao nível de 1% ( $p < 0,01$ ).

<sup>n.s.</sup> Não significativo ( $p > 0,05$ ).

A dependência de  $X_m$  em relação à temperatura se mostra na Figura 6. Esta dependência foi analisada por meio da equação de Arrhenius (Equação 33).

$$X_m = X_{m0} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (33)$$

Em que  $X_{m0}$  é o fator de Arrhenius;  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); R é a constante universal dos gases ( $0,008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e T é a temperatura absoluta (K). Estes coeficientes foram determinados por meio de regressão não-linear a nível de 5% de probabilidade e seus valores estão na Tabela 7.

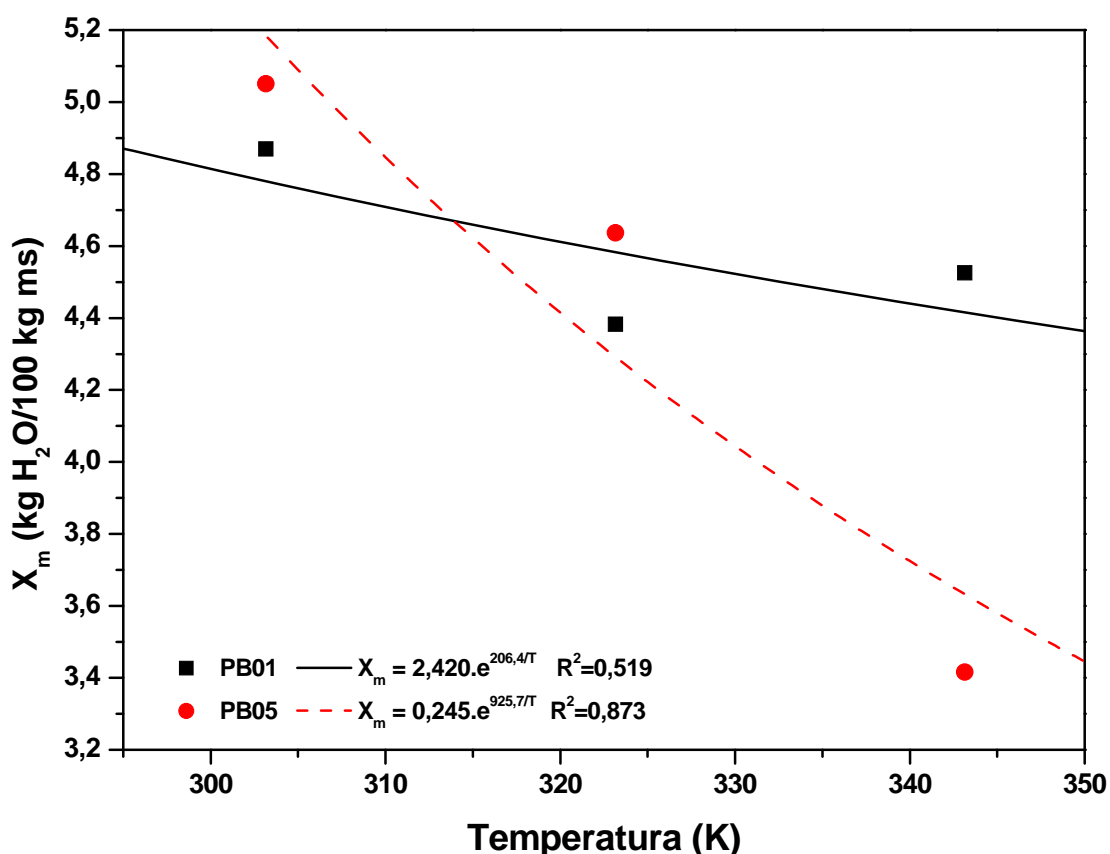


FIGURA 6 - Variação do teor de água de equilíbrio correspondente à monocamada molecular ( $X_m$ ) dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, em função da temperatura.

Na Figura 6 se observa que o valor de  $X_m$  diminui com o aumento da temperatura, o que era esperado, pois, este fato é concordante com os relatos feitos por outros pesquisadores em vários alimentos (KECHAOU e MAALEJ, 2000; TSIAPOURIS e LINKE, 2000; MARCINKOWSKI, 2006; ASCHERI et al., 2007) e se deve ao fato de que a baixas temperaturas as moléculas de água apresentam baixa energia de ativação limitando a capacidade higroscópica do arroz-vermelho até o valor máximo de  $X_m$ , portanto, a energia média necessária do processo de adsorção na monocamada foi estimada em  $-1,716$  e  $-7,696$   $\text{kJ mol}^{-1}$  para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente, alcançadas nas temperaturas de 30 a  $70^\circ\text{C}$ . Entretanto, estes valores não são representativos já que  $X_m$  não apresenta boa correlação com a temperatura ( $0,50 < R^2 < 0,88$ ). A baixa correlação pode ser atribuída à capacidade higroscópica dos grãos de arroz-vermelho nas temperaturas estudadas.



TABELA 7 - Valores dos coeficientes da equação de Arrhenius aplicada aos parâmetros  $X_m$ , C e k do modelo de GAB.

Genótipo do Arroz-Vermelho	Coef. da Eq. de GAB	Coeficientes da equação de Arrhenius							$R^2$
		$X_{m0}$	$E_a$	$C_0$	$k_0$	$H_1$	$H_m$	$H_n$	
PB01	$X_m$	2,420	-1,716	-	-	-	-	-	0,519
	C	-	-	$7,02 \cdot 10^{-4}$	-	-	11,160	-11,366	0,830
	k	-	-	-	1,017	-0,202	-	0,375	0,967
PB05	$X_m$	0,245	-7,696	-	-	-	-	-	0,873
	C	-	-	$1,70 \cdot 10^{-3}$	-	-	9,765	-10,521	0,999
	k	-	-	-	1,323	-0,545	-	0,732	0,744

$X_{m0}$ ,  $c_0$  e  $k_0$  - constantes pré-exponenciais (adimensional),

$E_a$  - energia de ativação ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$H_m$  - calor de adsorção de água correspondente à monocamada ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$H_n$  - calor de adsorção de água correspondente à multicamada ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$H_1$  é o calor de condensação do vapor de água pura ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

- Não determinado

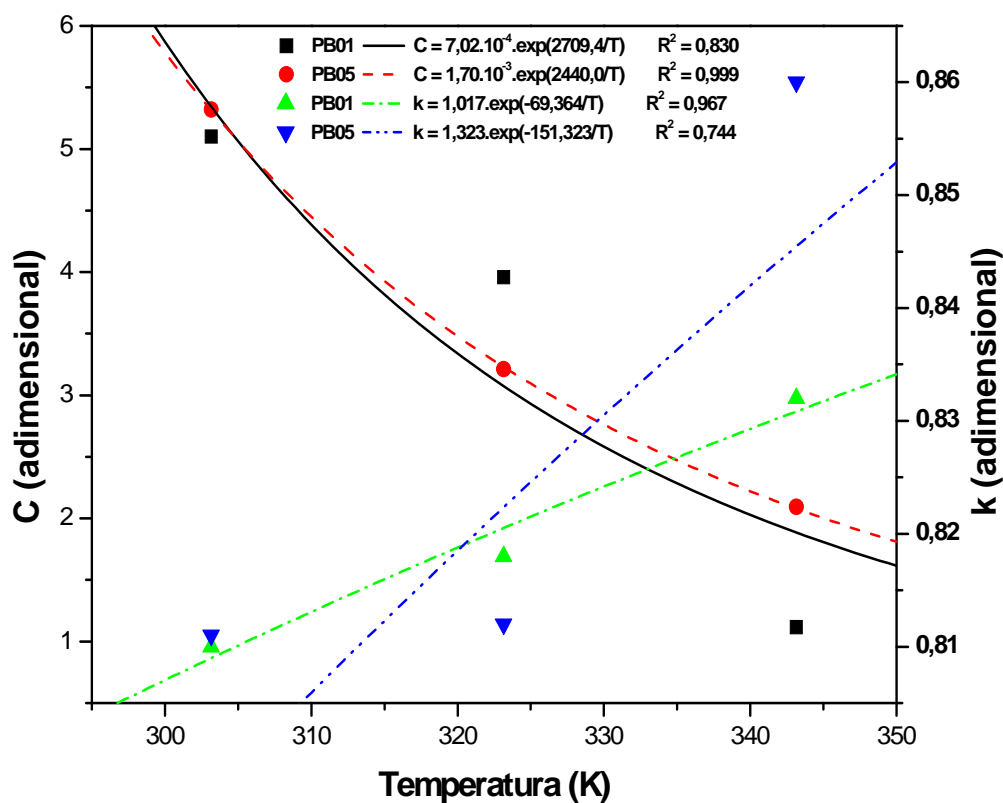
Experimentalmente, na Figura 6, as amostras de arroz-vermelho possuem comportamento semelhante nas temperaturas de 30°C e 50°C, a higroscopicidade diminui, porém, PB05 possui maior capacidade higroscópica. No entanto, nas temperaturas de 50°C e 70°C as amostras possuem comportamento higroscópico antagônico, isto é, PB01 experimenta um ligeiro aumento no valor de  $X_m$ , enquanto que PB05 experimenta uma considerável queda de  $X_m$ , ou seja, em altas temperaturas o genótipo PB01 se torna mais higroscópico do que o genótipo PB05. Este comportamento indica que a higroscopicidade do arroz-vermelho em casca depende das características físicas, físico-químicas e químicas dos seus grãos. Provavelmente, o genótipo PB01 possui constituintes químicos que podem degradar-se em altas temperaturas disponibilizando um número maior de sítios ativos com afinidade por moléculas de água, ou um aumento na solubilidade de solutos intrínsecos ao produto, fazendo com que um maior número de moléculas de água fiquem retidas na monocamada (FERREIRA e PENA, 2003).

#### 4.2.2 Coeficientes C e k do modelo de GAB

Van Den Berg e Bruin (1981) e Rizvi (1986) e recentemente Kechaou e Maalej (2000), Quirijns et al. (2005), Caurie (2006) e Goula et al. (2008) referiram que as energias

determinadas por meio das constantes C e k do modelo matemático de GAB são funções do calor de adsorção de um determinado sítio específico de sorção de água. Na Figura 7 se mostram as variações de C e k em função da temperatura absoluta e se nota que os valores de C diminuem e os de k aumentam com o aumento da temperatura absoluta. Esta dependência foi analisada por meio da equação de Arrhenius:

FIGURA 7 - Variação dos coeficientes do modelo matemático de GAB (C e k), obtidos por meio das isotermas de adsorção de água dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, em função da temperatura.



$$C = c_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad (34)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{H_l - H_n}{RT}\right) \quad (35)$$

Em que  $c_0$  e  $k_0$  são constantes pré-exponenciais,  $H_m$  e  $H_n$  são as entalpias de adsorção de água correspondentes à primeira camada e às camadas subseqüentes ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), respectivamente, e  $H_1$  é a entalpia de condensação do vapor de água pura ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Os valores dos coeficientes das Equações 34 e 35 e respectivos coeficientes de regressão estão na Tabela 7. Pela análise de  $R^2$  pode ser observado que apenas os coeficientes  $k$  obtido das isotermas de PB01 e  $C$  obtido das isotermas de PB05, possuíram boa correlação com a temperatura ( $0,96 < R^2 < 1,00$ ), enquanto que os outros valores de  $C$  e  $k$  apresentaram  $R^2$  menores de 0,88.

As diferenças de entalpias observadas mostram o comportamento energético que ocorre durante a adsorção de moléculas de água em sítios de adsorção específicos dos grãos de arroz-vermelho. Os valores das diferenças entre  $H_m$  e  $H_n$  ( $\Delta H_1$ ) foram de 22,53 e 20,29  $\text{kJ mol}^{-1}$  para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente, e os valores das diferenças entre  $H_1$  e  $H_n$  ( $\Delta H_2$ ) foram de -0,58 e -1,28  $\text{kJ mol}^{-1}$  para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente.

Os valores de  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  representam os valores médios do calor de adsorção dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05. O valor positivo de  $\Delta H_1$  é devido à interação exotérmica do vapor de água com os sítios primários de adsorção dos grãos de arroz-vermelho e o valor negativo de  $\Delta H_2$  corresponde ao calor de adsorção devido às ligações subseqüentes de moléculas de água na multicamada, que em valores absolutos é ligeiramente maior que o calor de condensação do vapor de água.

### 4.3 Propriedades termodinâmicas de adsorção de água

O modelo de GAB foi utilizado para calcular as principais propriedades termodinâmicas adsorção de água dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05.

#### 4.3.1 Entalpia diferencial

Os valores de entalpia diferencial ( $\Delta H_d$ ) estão no Apêndice D e na Figura 8. Os resultados mostraram que  $\Delta H_d$  aumentou exponencialmente com a diminuição de  $X_e$  para ambos os genótipos. Mesmas observações foram feitas por Al-Muhtaseb et al. (2004) em amido de batata, amidos com elevado teor de amilose e de amilopectina, Togrul e Arslan

(2006) em arroz, Kaya e Kahyaoglu (2006) em sementes de sésamo, Ascheri et al. (2007) em farinhas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz, Gabas et al. (2007) em polpa de abacaxi, Ciro (2008) em polpa de banana, Ildimam et al. (2008) em *Argania spinosa* e *Zygophyllum gaetulum*, Moraes et al. (2008) em maçãs *fuji* e *garlic*, Kane et al. (2008) em duas espécies de menta, Oliveira et al. (2009) em uma espécie de microalgas e Ascheri et al. (2009) em amido extraído dos rizomas do lírio-do-brejo.

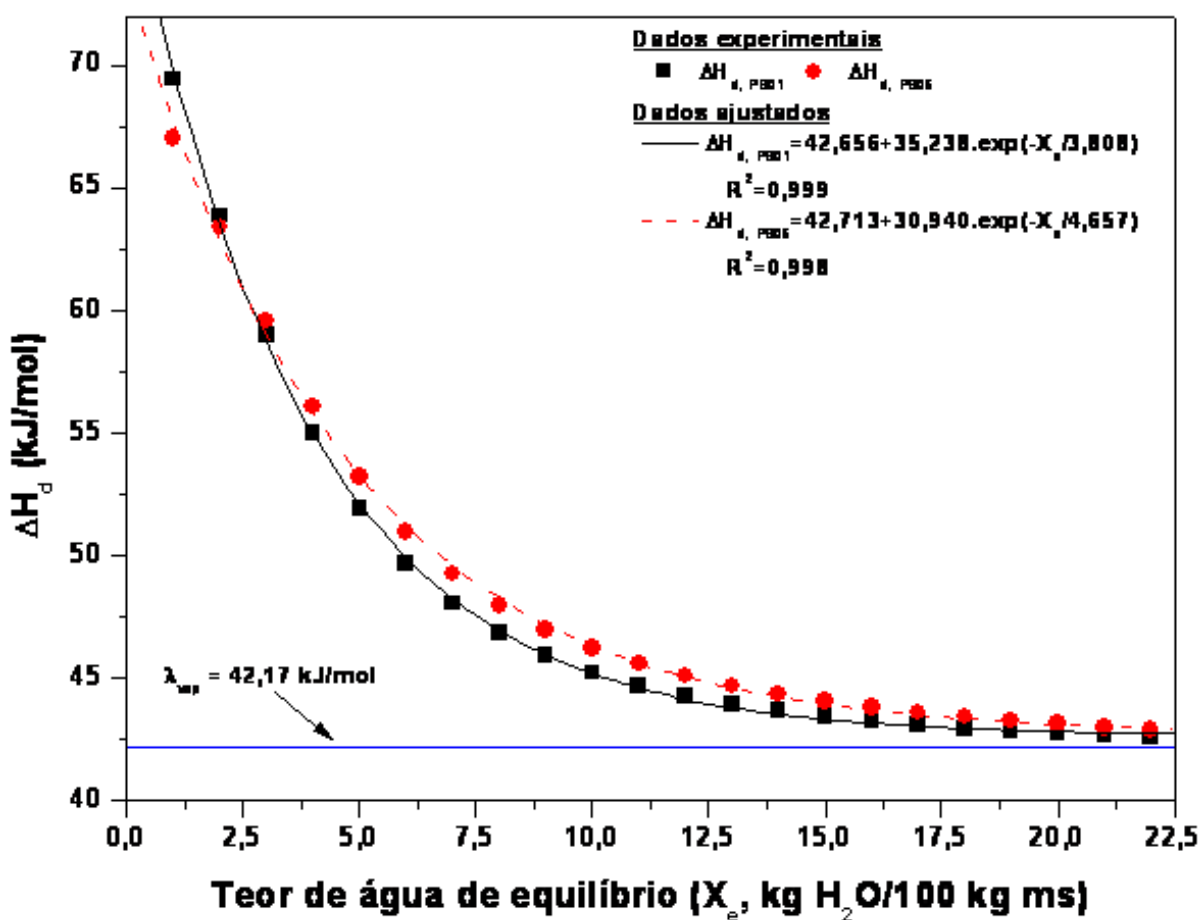


FIGURA 8 - Variação da entalpia diferencial de adsorção de água ( $\Delta H_d$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ), dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05.

A dependência observada da entalpia diferencial com o teor de água de equilíbrio do arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05 fica representada por meio das Equações 35 e 36, respectivamente. O modelo exponencial utilizado se ajustou bem aos dados experimentais apresentando valores de  $R^2 \geq 0,998$  e  $SEE \leq 0,295$ .

$$\Delta H_d = 42,656 + 35,238 \exp\left(\frac{-X_e}{3,808}\right) \quad (36)$$

$$\Delta H_d = 42,713 + 30,940 \exp\left(\frac{-X_e}{4,657}\right) \quad (37)$$

O decréscimo acentuado de  $\Delta H_d$  até o teor de água de  $14 \text{ kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$  e suave após este valor é explicado pela diferença que existe nas ligações do hidrogênio na medida que a água é adsorvida: força de atração entre moléculas de água adsorvidas e sítios ativos e entre as próprias moléculas de água (AKAMBI et al., 2006). A maior entalpia de adsorção verificada em baixos teores de água indica maior energia de ligação para remover a água. À medida que o teor de água do produto aumenta, a entalpia de adsorção diminui devido à redução da interação da água com as demais moléculas do sistema (KAYA e KAHYAOGLU, 2005).

Utilizando as Equações 36 e 37 e a média geométrica dos valores experimentais correspondentes a baixos teores de água de equilíbrio ( $0,651 \leq X_e \leq 1,432$  e  $0,222 \leq X_e \leq 1,392$  para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente) foram encontradas as médias geométricas de  $\Delta H_d$  iguais a  $69,158$  e  $71,669 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, respectivamente.

Esse fenômeno físico nos estágios iniciais de adsorção, verificada na região de baixo teor de água do produto, deve-se à existência de sítios de adsorção muito ativos na superfície dos grãos do arroz-vermelho que são preenchidos com moléculas de água cujo teor de água corresponde ao da monocamada. Os maiores valores de entalpia diferencial de adsorção de água indicam, justamente, a maior afinidade entre as moléculas de água e a superfície ativa dos grãos.

Esses cálculos também foram realizados para valores de teor de água de equilíbrio correspondentes à monocamada da Tabela 5. A entalpia diferencial correspondente ao teor de água de monocamada [ $4,558$  e  $4,309 \text{ kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$ , calculadas pela média geométrica dos  $X_m$  da Tabela 5, para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente] é de  $53,218$  e  $53,997 \text{ kJ mol}^{-1}$  para PB01 e PB05, respectivamente, indicando a quantidade de energia necessária para preencher os sítios de adsorção mais ativos do arroz-vermelho. O posterior decréscimo da entalpia diferencial com o aumento do teor de água de equilíbrio do produto deve-se ao fato de que a adsorção passa a ocorrer nos sítios menos ativos que correspondem às menores entalpias diferenciais de adsorção (KUMAR et al., 2005; MEDEIROS et al., 2006).

Ao serem comparados os valores de entalpia diferencial de adsorção em função do teor de água de equilíbrio para os genótipos PB01 e PB05, pode-se observar que não existem diferenças entre elas. Dessa forma, esses produtos possuem entalpia diferencial variável apenas com  $X_e$  dos grãos de arroz-vermelho.

### 4.3.2 Entropia diferencial

Os valores de entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) estão no Apêndice D e na Figura 9. Assim como a entalpia diferencial a entropia diferencial também aumentou exponencialmente com a diminuição de  $X_e$  para ambos genótipos de arroz-vermelho estudados. Tendências semelhantes foram observadas para amido de batata e amidos com elevado teor de amilose e de amilopectina (AL-MUHTASEB et al., 2004), para sementes de sésamo (KAYA e KAHYAOGU, 2006), para farinhas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz (ASCHERI et al., 2007), para folhas de *Argania spinosa* e *Zygophyllum gaetulum* (IDLIMAM et al., 2008) e para amido extraído dos rizomas do lírio-do-brejo (ASCHERI et al., 2009).

O modelo exponencial utilizado (Equações 38 e 39, para PB01 e PB05, respectivamente) se ajustou bem aos dados de entropia diferencial apresentando valores de  $R^2 \geq 0,994$  e  $SEE \leq 0,001$ .

$$\Delta S_d = 0,085 \exp\left(\frac{-X_e}{4,106}\right) \quad (38)$$

$$\Delta S_d = 0,072 \exp\left(\frac{-X_e}{5,332}\right) \quad (39)$$

Este modelo exponencial também foi utilizado por McMinn e Magee (2003) para expressar a relação entre a entropia diferencial de adsorção e dessorção e o teor de água de batatas e por Kaya e Kahyaoglu (2005) para entropia diferencial de pestil (*fruit leather*).

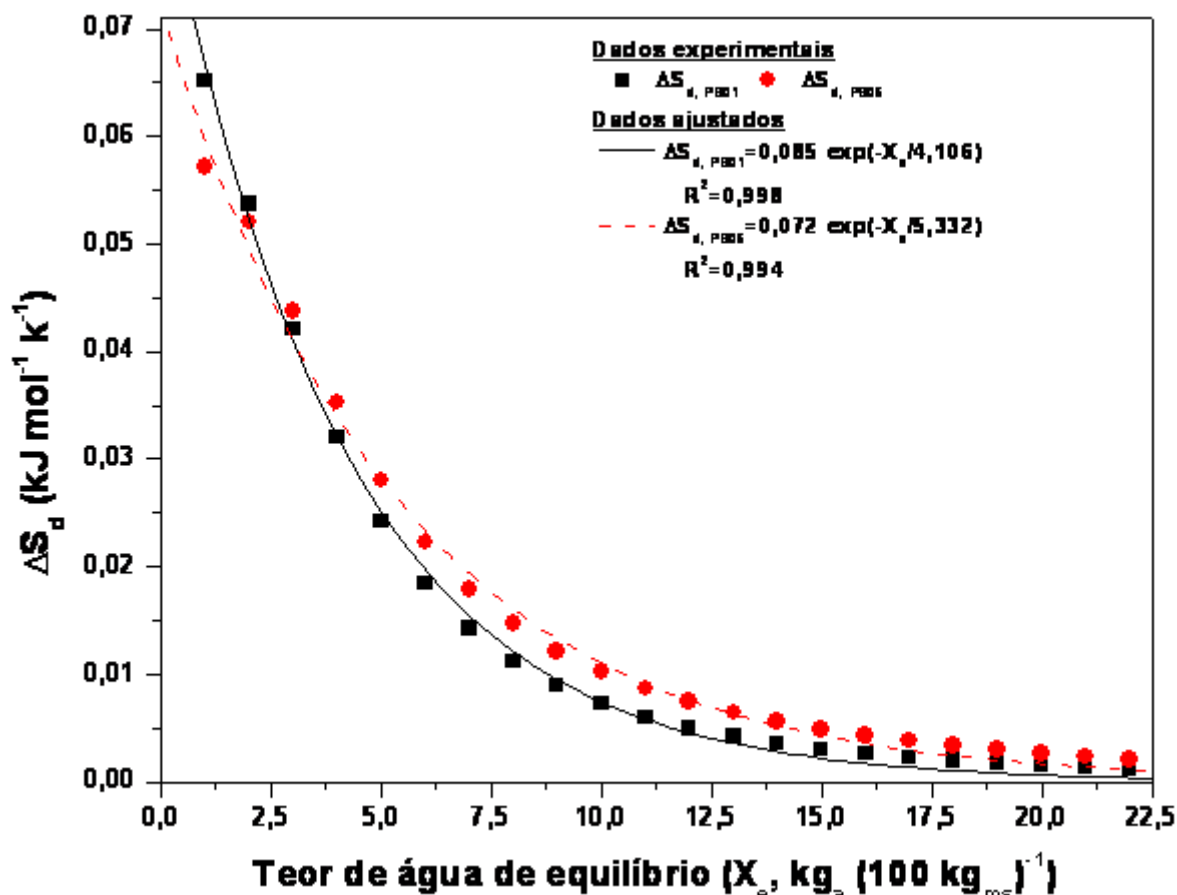


FIGURA 9 - Variação da entropia diferencial de adsorção de água ( $\Delta S_d$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ), dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05.

Considerando que a entropia revela o grau de desordem de um sistema termodinâmico, as mudanças no valor da entropia diferencial do arroz-vermelho se dão de acordo com a quantidade de água que é adsorvida e a magnitude dessa mudança varia com a pressão de vapor de água em que a água é adsorvida. Na Figura 9 se observa que quanto maior é a quantidade de água adsorvida pelo arroz-vermelho menor é o valor de  $\Delta S_d$  e esse valor tende a zero quando todos os sítios de adsorção na monocamada e nas camadas sucessivas do arroz-vermelho são preenchidos por moléculas de água.

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

saturar-se e, por esse motivo, existe o decréscimo nos valores de entropia diferencial com o aumento do teor de água de equilíbrio do produto.

Os valores de entropia que correspondem aos valores de monocamada [aproximadamente  $4,5 \text{ kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$ ] foram de  $0,028$  e  $0,031 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente, tendendo a um patamar entre  $7,5 \times 10^{-4}$  e  $1,9 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a partir de  $20 \text{ kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$  de teor de água de equilíbrio em qualquer um dos genótipos.

### 4.3.3 Teoria compensatória e temperatura isocinética

A teoria compensatória propõe a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia para produtos submetidos ao processo de adsorção/dessorção de água. A Figura 10 mostra essa relação entre  $\Delta H_d$  e  $\Delta S_d$  do arroz-vermelho para ambos genótipos estudados e os coeficientes de determinação foram superiores ou iguais a  $0,998$ , obtidos a nível de  $95\%$  de confiança, indicando que existe a compensação linear entre a entalpia e a entropia diferencial de adsorção de água do arroz-vermelho. As equações da regressão linear correspondentes aos genótipos de arroz-vermelho PB01 (Equação 40) e PB05 (Equação 41) foram:

$$\Delta H_d = 42,167 + 408,973 \Delta S_d \quad (40)$$

$$\Delta H_d = 41,930 + 416,503 \Delta S_d \quad (41)$$

A temperatura média harmônica calculada com base na Equação 16 foi de  $322,324 \text{ K}$  e o coeficiente angular das Equações (40) e (41) correspondente à temperatura isocinética ( $T_F$ ) de PB01 e PB05 foi de  $408,973 \text{ K}$  e de  $416,503 \text{ K}$ , respectivamente. Estas temperaturas foram maiores do que a média harmônica. A  $T_F > T_{hm}$  confirma a compensação linear (KRUG et al. 1976) entre a entalpia e a entropia diferencial de adsorção de água do arroz-vermelho.



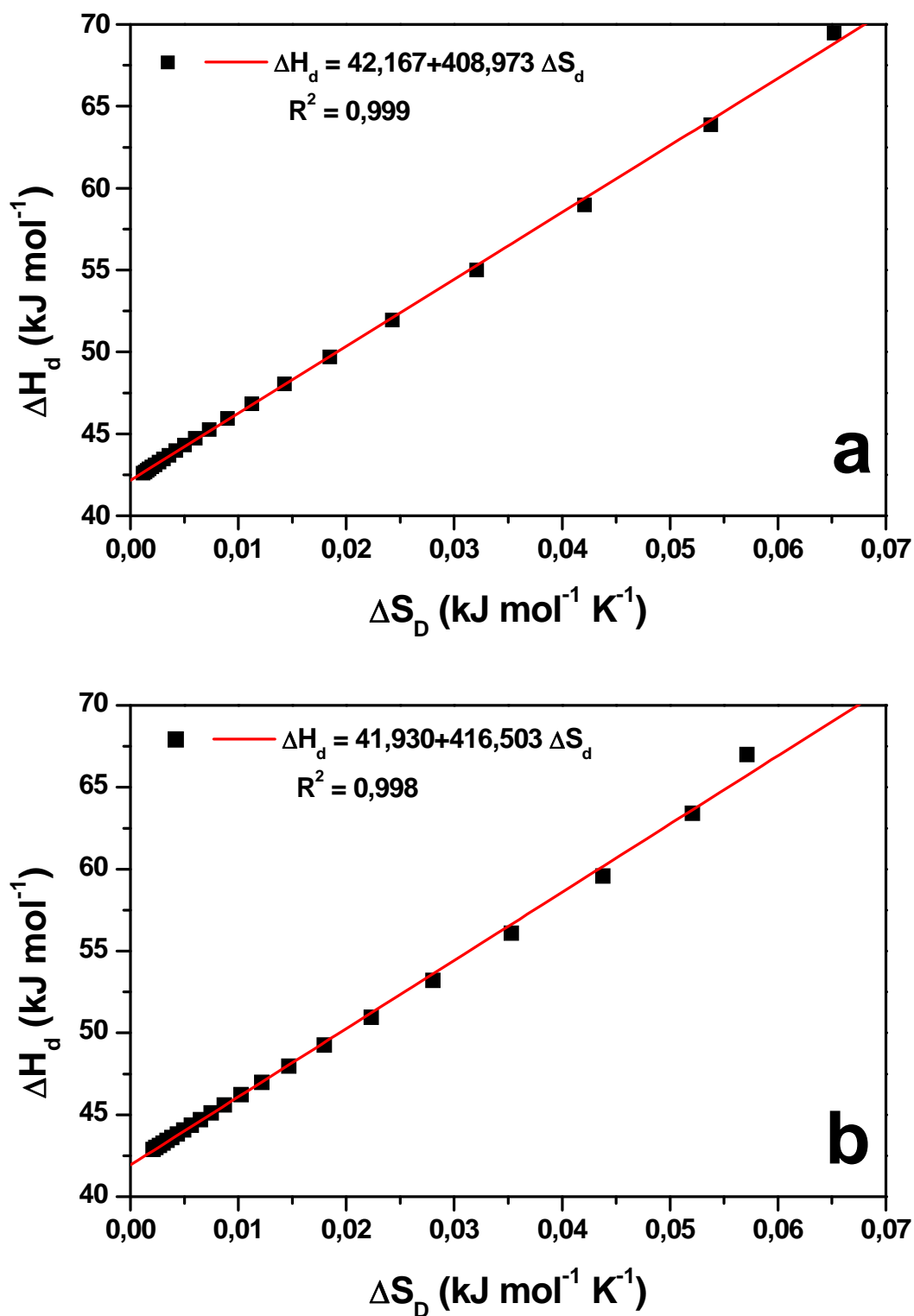


FIGURA 10 - Correlação entre entalpia diferencial ( $\Delta H_d$ ) e entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho: a) PB01 e b) PB05.

Para temperaturas isocinéticas maiores que a temperatura média harmônica ( $T_F > T_{hm}$ ), o mecanismo de sorção é governado pela entalpia. Gabas et al. (2005), Marcinkowsky (2006)

e McMinn et al. (2005) obtiveram o mesmo comportamento para a manga, para a proteína texturizada de soja e para a sorção de batata, sugerindo que, nesse caso, a microestrutura de amiláceos é estável e não sofre alteração durante a adsorção de água.

É importante calcular este tipo de energia por que, associada à entalpia diferencial de adsorção ela resulta em energia livre de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H_d - T\Delta S_d$ ). Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs é parâmetro indicativo da afinidade entre o alimento e a água, pois fornece informação sobre a espontaneidade ( $\Delta G < 0$ ) ou a não espontaneidade ( $\Delta G > 0$ ) do processo de sorção (MCMINN et al., 2005).

A energia livre de Gibbs foi calculada a partir das equações 39 e 40 cujo valor corresponde ao termo independente de cada equação. Os valores de  $\Delta G$  são 42,167 e 41,930  $\text{kJ mol}^{-1}$  para PB01 e PB05, respectivamente, indicando que em ambos os produtos o processo de adsorção não ocorre espontaneamente. Marcinkowsky (2006) calculou a energia livre de Gibbs para os dois tipos de proteína texturizada de soja estudadas, PTS I e PTS II. O resultado indicou que a sorção é um processo espontâneo para PTS I enquanto que para PTS II o processo não acontece espontaneamente. Mc Minn et al. (2005) identificaram processos espontâneos para sorção em batatas e amido de batata em pó e gel.

## 5 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos nas condições deste experimento conclui-se:

Os modelos de Chung & Pfof, Chen-Clayton, Henderson e GAB podem prever satisfatoriamente as isotermas de adsorção de água de grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05 na faixa de temperatura de 30 a 70°C. Os valores do coeficiente de determinação foram maiores de 0,99 e do erro padrão da estimativa foram menores de 0,60. O modelo de GAB foi escolhido para o estudo das isotermas de adsorção do arroz-vermelho por relacionar seus coeficientes com as entalpias de adsorção de água dos grãos a nível da monocamada e da multicamada. O perfil das isotermas aumenta com o aumento da atividade de água conferindo a este perfil uma estrutura sigmoideal do tipo II cujos valores de teor de água de equilíbrio diminuem em função da temperatura de adsorção aplicada. Os valores de teor de água de equilíbrio correspondentes à monocamada foram inferiores de 5,1 kg de água por 100 kg de matéria seca e superiores de 3,4 kg de água por 100 kg de matéria seca, na faixa de temperatura de 30 a 70°C. A higroscopicidade diminui com o aumento da temperatura de 30°C para 50°C sendo mais higroscópico o genótipo PB05. A partir dos 50°C o genótipo PB01 se torna mais higroscópico que o genótipo PB05. As entalpias de adsorção a nível de monocamada e de multicamada estimadas pelo modelo de GAB para os genótipos PB01 e PB05 foram de 43,03 e -1,09 kJ mol<sup>-1</sup> e de 38,56 e -2,39 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

O valor da entalpia diferencial de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 aumenta com o decréscimo do teor de água de equilíbrio alcançando 69,158 kJ mol<sup>-1</sup> para PB01 e 71,669 kJ mol<sup>-1</sup> para PB05 em baixos teores de água de equilíbrio. A entalpia diferencial correspondente ao teor de água da monocamada do genótipo PB01 foi 53,218 kJ mol<sup>-1</sup> e de PB05 foi 53,997 kJ mol<sup>-1</sup>. Não existem diferenças entre os valores de entalpia diferencial de adsorção em função do teor de água de equilíbrio dos genótipos PB01 e PB05. Estes genótipos possuem entalpia diferencial variável apenas com X<sub>e</sub> dos grãos de arroz-vermelho.

A entropia diferencial de adsorção de água dos genótipos de arroz-vermelho PB01 e PB05 aumenta com a diminuição do teor de água de equilíbrio. Os valores de entropia que correspondem aos valores de monocamada foram de 0,028 e 0,031 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para os genótipos PB01 e PB05, respectivamente, tendendo a um patamar entre 7,5 x 10<sup>-4</sup> e 1,9 x 10<sup>-3</sup> kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> a partir de 20 kg de água por 100 kg de matéria seca em qualquer um dos genótipos.

A temperatura isocinética maior que a temperatura harmônica confirma a compensação linear entre a entalpia e a entropia diferencial de adsorção de água do arroz-vermelho. O processo de adsorção do arroz-vermelho não ocorre espontaneamente, requer 42,17 e 41,93 kJ mol<sup>-1</sup> de energia livre de Gibbs para a adsorção de água na superfície dos grãos de arroz-vermelho dos genótipos PB01 e PB05, respectivamente.

## 6 Referências bibliográficas

AGOSTINETO, D.; FLECK, N. G.; MENEZES, V. G.; COSTA, E. L. N. Supressão da produção de sementes de arroz-vermelho pela aplicação de herbicidas em arroz irrigado. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília DF, v. 37, n. 1, p. 57-65, 2002.

AGOSTINETO, D.; FLECK, N. G.; RIZZARDI, M. A.; MEROTTO JUNIOR, A.; VIDAL, R. A. Arroz vermelho: ecofisiologia e estratégias de controle. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.2, p.341-349, 2001

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Enthalpy entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, n. 6, p.1547-1549, 1986.

AKANBI, C. T.; ADEYEMI, R. S.; OJO, A. Drying characteristics and sorption isotherm of tomato slices. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 2, p. 157–163, 2006.

ALMEIDA, J.P. **O Arroz-Vermelho Cultivado no Brasil**. Disponível em:<[http://www.embrapa.br/noticias/banco\\_de\\_noticias/2005/folder.2005-08-15.1209214647/foldernoticia.2005-11-03.1633002266/noticia.2005-12-07.5615381392/mostra\\_noticia](http://www.embrapa.br/noticias/banco_de_noticias/2005/folder.2005-08-15.1209214647/foldernoticia.2005-11-03.1633002266/noticia.2005-12-07.5615381392/mostra_noticia)>. Acesso em 17/07/2008.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 135–142, 2004.

ALONSO, S. A.; SANTOS, A. B.; GOMES, A. S. **Cultivo do arroz irrigado no Brasil**. Pelotas RS: Embrapa Clima Temperado, 2005. Versão Eletrônica disponível em: <<http://www.embrapa.cnpaf.br>>. Acesso em: 30 Mar. 2009.

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 1-9, 2009.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.; DEVILLA, I. A. Propriedades Termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jabuticaba e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. **Brazilian Journal Food and Technology**, v. 10, n. 3, p. 183-193, 2007.

ASCHERI, D. P. R.; NASCIMENTO, G. C.; ASCHERI, J. L. R. Características de adsorción de agua de la harina de arroz soluble a varias temperaturas. **Alimentaria**, v. 40, n. 349, p. 111-119, 2003.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A.. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p. 179-190, 2004.

AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; DAIRO, U.O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, Amsterdam, v. 83, n. 4, p. 423–431, 2002.

BELL, L.N.; LABUZA, T.P. Moisture sorption - Practical aspects of isotherm measurement and use. 2th ed, St. Paul (MN): **American Association of Cereal Chemists**, Inc., 2000. 122p.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ed., São Paulo: Livraria Varela, 2001.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. On the equivalence of isotherm equations. **Journal of Food Technology**, v.15, p.345-349, 1980.

BOUVIER, J. M. Breakfast cereals. In: Guy, R. **Extrusion cooking**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2001. c. 7, p. 135-160.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, n. 1, p. 309-312, 1938.

CARLOS, L.A.; RESENDE, J. V.; CAL-VIDAL, J. Redução da Higroscopicidade de Pós Liofilizados pela Indução da Cristalização em Soluções-Modelo de Açúcares Constituintes de Frutas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.2, p. 163-173, 2005

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1986. 529p.

CAURIE, M. The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, n. 2, p. 173–179, 2006.

CAURIE, M. Derivation of full range moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; STEWART, G.F. **Water activity: influences on food quality**. New York: Academic Press, 1981. p. 63-87.

CHANG, R. **Química**. 5ed, Lisboa: McGraw Hill, 1994. p. 227 a 230, 500 a 504.

CHEMKHIA, S.; ZAGROUBAA, F.; BELLAGIB, A. **Thermodynamics of water sorption in clay**. *Desalination*, v. 166, n. , p. 393-399, 2004.

CHEN, C. Modification of Oswin EMC/ERH equation. **Journal of Agriculture Research China**, v. 39. n. 4, p. 367-376, 1990.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. **Journal of Food Technology**, v. 13, p. 159-174, 1978.

CIRO, H.; OSORIO, J. A.; CORTES, E. A. Determination of the isosteric heat to plantain pulp (*Musa paradisiaca*) by sorption isotherms. **Dyna**, v. 75, n. 156, p. 127-134, 2008.

COULTATE, T. P. Food – the chemistry of its components. Series of the Royal Society of Chemistry Paperbacks. 3rd edition, London: **Royal Society of Chemistry**, 1996. p. 321-339.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água**. 2000. p.195. Mestrado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Engenharia Química, São Paulo SP.

FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1553–1570, 1997.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento Higroscópico da Farinha de Pupunha (*bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, n. 23, v. 2, p. 251-255, 2003.

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

**FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO)**. Statistical Databases Agriculture, 2005. Disponível em: <<http://apps.fao.org/page/collections?subsetagriculture>> Acesso Em: 10 julho 2008.

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

GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J ; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JR, V; PEDRO, M. A. M. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25(2), p. 297-303, 2005.

GARCÍA, F. P.; MARTÍNEZ, A. J. G. Evaluación de las isothermas de sorción en cereales para desayuno. **Superficies y Vacío**, v. 19, n. 1, p. 12-19, 2006.

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 12a ed. São Paulo, ESALQ/USP, 2000. 467p.

GOULA, A. M; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S. ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 73–83, 2008.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research o the National Bureau of Stand,s**, v. 81A, n. 1, p. 89-96. 1977.



GUY, R. Snack foods. In: GUY, R. **Extrusion cooking**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2001. c. 8, p. 161-181.

HASS, J. L. Fugacity of H<sub>2</sub>O from 0° to 350°C at liquid-vapor equilibrium and at 1 atmosphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, p. 929-934, 1970.

HOSSAIN, M.D.; BALA, B.K.; HOSSAIN, M.A.; MONDOL, M.R.A. Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 103–107. 2001.

IDLIMAM, A.; LAMHARRAR, A.; ABDENOURI, N.; AKKAD, S.; ETHMANE, C. S.; JAMALI, A.; KOUHILA, M. Thermodynamic properties and moisture sorption isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*. **Journal of Agronomy**, v. 7, n. 1, p. 1-14, 2008.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. **Journal of Food Technology**, v.11, p.109-116, 1976.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P. Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. **Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 91–101, 1976.

ITANI, T.; TAMAKI, M.; ARAI, E.; HORINO, T. Distribution of Amylose, Nitrogen, and Minerals in Rice Kernels with Various Characters. **Journal of Agriculture Food Chem.**, v. 50, n. 19, p. 5326–5332, 2002.

IUPAQ. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED OF CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KANE, C. S. E.; KOUHILA, M.; LAMHARRAR, A.; IDLIMAM, A.; MIMET, A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of tow mints: *Mentha pulegium* and *Mentha rotundifolia*. **Revue des Energies Renouvelables**, v. 11, n. 2, 181–195, 2008.

KAPSALIS, J. G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. **In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. Water activity: theory and applications to food.** New York: Marcel Dekker, 1986. c. 9, p. 173-213.

KAYA, S.; KAHYAOGLU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 2, p. 139–147, 2006

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

KECHAOU N.; MAALEJ, M. Desorption Isotherms of tunisia deglet nour dates application of the GAB theory. **Brazilian Journal of Food Technolgy**, v. 3, n.37, p. 73-77, 2000.

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

KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.;GREIGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation . 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van`t Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p.2335-2341, 1976.

KUMAR, A. J.; SINGH, R. R. B.; PATIL, G. R.; PATEL, A. A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. **Lebensmittel Wissenschaft Und technologie**, v. 38, p. 303-310, 2005.

KUMAR, M. Water vapor adsorption on whole corn flour, degermed corn flour, and germ flour. **Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 433-444, 1974.

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

LEHN, D. N.; PINTO, L. A. de A. Isotermas de equilíbrio e curvas de secagem para arroz em casca em silos de armazenagem. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa MG, v. 12, n. 3, p. 177-191, 2004.

LUNET, N.; SEVERO, M.; BARROS, H. Desvio Padrão ou Erro Padrão. **Arquivos de Medicina**, v. 20, n. 1 e 2, p. 55-59, 2006.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, n. 2, p. 109–119, 1996.

MARCHEZAN, E.; MENEZES, N. L.; SIQUEIRA, C. A. Controle da qualidade das sementes de arroz irrigado utilizadas em Santa Maria /RS. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria - RS, v. 31, n. 3, p. 375-379, 2001.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição e propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006, 127 p. (Mestrado em Engenharia) Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARTUCCI, E. T.; ASCHERI, D. P. R. Microencapsulation of essential oil - isosteric heat of adsorption. In: 12th International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA'96, 1996, Praha. **CHISA'96**, 1996.

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

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 155–157, 2003.

MEDEIROS, M. L.; AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M.; LANNES, S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 4, p. 402–406, 2006

MESSE, J.Y. **Therm Excel Issy Les Moulineaux**: n. 45188030600019, 2003. Disponível em: <<http://www.thermexcel.com/english/index.htm>>. Acesso em 3 Jan 2009.

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

MYHARA, R. M.; SABLANI, S. Unification of fruit water sorption isotherms using artificial neural networks. **Drying Technology**, v. 19, n. 8, p. 1543–1554, 2001.

NAVES, M.M.V.; BASSINELLO, P.Z. Importância do arroz na nutrição humana. In: SANTOS, A.B.; STONE, L.F.; VIEIRA, N.R.A. (Ed.). **A cultura do arroz no Brasil**. 2. ed. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2006.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. MOISTURE SORPTION CHARACTERISTICS OF MICROALGAE *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 189-197, 2009.

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

PANTINDOL, J.; FLOWERS, A.; KUO, M.; WANG, Y.; GEALY, D. Comparison of physicochemical properties and starch structure of red rice and cultivated rice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2712–2718, 2006.

PANTONE, D.J., BAKER, J.B. Reciprocal yield analysis of red rice (*Oryza sativa*) competition in cultivated rice. **Weed Science**, Champaign, v. 39, n. 1, p. 42-47, 1991.

PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. Aplicação de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos na predição de isotermas de adsorção de umidade do guaraná (*Paullinia cupana*) em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 1, p. 8 – 11, 2000.

PEREIRA, J. A.; BASSINELLO, P. Z.; FONSECA, J. R.; RIBEIRO, V. Q. Potencial genético de rendimento e propriedade culinárias do arroz-vermelho cultivado. **Revista Caatinga**, UFERSA, v. 20, n. 1, p. 43-48, 2007.

PEREIRA, J. A.; RAMOS, S. R. R. **Cultura do arroz-vermelho (*Oryza sativa* L.) no Brasil**. Teresina PI: Embrapa Meio-Norte, 2004. 6 p.

QUIRIJNS, E. J.; VAN BOXTEL, A. J. B.; VAN LOON, W. K. P.; VAN STRATEN, G. Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, n. 11, p. 1805-1814, 2005.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of food in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker Inc, 1986. p. 223–309.

RODOVALHO, R. **Determinação e Modelagem Matemática das Isotermas de Sorção do Arroz-Vermelho (*Oryza sativa* L.)**. 2008. 82p. (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis.

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

SANTOS, A. B.; PRABHU, A. S.; PINHEIRO, B. S.; FERREIRA, C. M.; FERREIRA, E.; FONSECA, R. J.; BARRIGOSI, J. A. F.; SILVA, J. G.; STONE, L. F.; FAGEIRA, N. K.; RANGEL, P. H. N.; RABELO, R. R.; SILVA, S. C.; COBUCCI, T.; CUTRIM, V. A. **Arroz Irrigado: Recomendações técnicas para o estado do Tocantins**. Embrapa Arroz e Feijão. Santo Antônio de Goiás GO. 2002.

SEGATTO, E.; PORTO, B. H. C.; REZENDE, N. C.; MAGALHÃES, R. S.; MARTINS, C. C.; MOREIRA, L. B. Caracterização morfoagronômica de variedades crioulas de arroz vermelho. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 2, n. 2, p. 1038-1041, 2007.

SILVA, J. S.; BERBERT, P. A.; AFONSO, A. D. L.; RUFATO, S. Qualidade dos grãos. In: **Secagem e Armazenagem de Produtos Agrícolas**. Viçosa MG: Aprenda Fácil. 2000. Cd-rom.

SOARES, L. A. de S.; GONÇALVES, A. A.; FURLONG, E. B. **Digestibilidade das Fibras Alimentares presentes em Biscoitos de Aveia contendo Farelo de Arroz e Plasma Bovino**.

In: Simpósio em Ciência de Alimentos - Alimentos e Saúde, 2001, Florianópolis - SC. 2001. p. NU 3-NU 3.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. R. Critical evaluation of methods to determine sorption isotherms. In: ROCHLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water activity: Theory and Application to food**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. p. 215-233.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption behaviour and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. **Biosystems engineering**, v. 95, n. 2. p. 181-195, 2006.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 350-359, 1990.

TSIAPOURIS, A.; LINKE, L. Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. **Starch/stärke**, v. 52, n. 2-3, p. 53-57, 2000.

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

VIEIRA, A. F. de C. **Análise da média e dispersão em experimentos fatoriais não replicados para otimização de processos industriais**. Rio de Janeiro, 2004. 204 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269-282, 1991.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A

TABELA A1 - Quantidades de sal (g) e de água para se obter a umidade relativa (UR).

Sal	UR (decimal)	Quantidade	
		Sal (g)	Água (mL)
LiCl	0,111	150	85
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,323	200	25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,525	200	30
NaCl	0,752	200	60
KCl	0,837	200	80
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,973	200	100

FONTE: Rossi e Roa (1980); Ditchfield (2000).

### APÊNDICE B



FIGURA B1 - Pesagem diária dos recipientes de sorção com amostras de arroz-vermelho variedades PB01 e PB05 para os experimentos de adsorção.

## APÊNDICE C

TABELA C1 - Ensaios preliminares da adequação de um modelo matemático aos resultados experimentais das isotermas de adsorção de água de grãos dos genótipos de arroz-vermelho PB01.

Amostra:	PB01	Coefficientes	Amostra:	PB01	Coefficientes
Temperatur			Temperatura		
a:	30°C	A =108,070	:	30°C	A =6,876
Modelo:	Halsey	B =2,642	Modelo:	Oswin	B =0,335
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2		
Final value: 59,141			Final value: 31,263		
R <sup>2</sup> = 0,928			R <sup>2</sup> = 0,962		
X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
4,379	-3,286	10,798	3,443	-2,350	5,523
5,620	-0,843	0,710	5,366	-0,589	0,346
6,953	-0,199	0,039	7,110	-0,356	0,127
9,471	2,241	5,021	9,972	1,740	3,028
11,533	1,851	3,428	12,111	1,274	1,622
22,866	-1,055	1,114	22,730	-0,919	0,845
4,379	-2,893	8,367	3,443	-1,957	3,828
5,620	-1,784	3,184	5,366	-1,530	2,342
6,953	0,332	0,110	7,110	0,174	0,030
9,471	2,124	4,510	9,972	1,623	2,633
11,533	1,761	3,100	12,111	1,183	1,399
22,866	-0,792	0,627	22,730	-0,656	0,430
4,379	-3,363	11,312	3,443	-2,427	5,892
5,620	-0,803	0,645	5,366	-0,549	0,301
6,953	0,455	0,207	7,110	0,297	0,088
9,471	1,456	2,120	9,972	0,955	0,913
11,533	1,793	3,213	12,111	1,215	1,476
22,866	-0,798	0,637	22,730	-0,662	0,438
ΣResíduos <sup>2</sup> =		59,141	ΣResíduos <sup>2</sup> =		31,263
SEE=		1,923	SEE=		1,398
Amostra:	PB01	Coefficientes:	Amostra:	PB01	Coefficient es
Temperatur			Temperatura:		
a:	30°C	A =2,899	:	30°C	A =0,211
Modelo:	Chung & Pfost	B =0,211	Modelo:	Chen-Clayton	B =-2,898
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and Quasi-Newton		
Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-		



Final value: 2,015			Final value: 2,015		
$R^2 = 0,998$			$R^2 = 0,998$		
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,346	-0,253	0,064	1,344	-0,251	0,063
4,476	0,302	0,091	4,474	0,303	0,092
7,144	-0,390	0,152	7,144	-0,389	0,151
11,021	0,691	0,477	11,020	0,691	0,478
13,492	-0,107	0,011	13,492	-0,107	0,011
22,075	-0,265	0,070	22,076	-0,266	0,071
1,346	0,141	0,020	1,344	0,142	0,020
4,476	-0,640	0,409	4,474	-0,639	0,408
7,144	0,140	0,020	7,144	0,141	0,020
11,021	0,574	0,329	11,020	0,574	0,330
13,492	-0,198	0,039	13,492	-0,198	0,039
22,075	-0,002	0,000	22,076	-0,003	0,000
1,346	-0,330	0,109	1,344	-0,328	0,108
4,476	0,342	0,117	4,474	0,343	0,118
7,144	0,263	0,069	7,144	0,264	0,070
11,021	-0,094	0,009	11,020	-0,093	0,009
13,492	-0,166	0,028	13,492	-0,166	0,027
22,075	-0,008	0,000	22,076	-0,009	0,000
$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =		<b>2,015</b>	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =		<b>2,015</b>
SEE=		<b>0,355</b>	SEE=		<b>0,355</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficient es</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>A =0,052</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>Xm =4,852</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Henderson</b>	<b>B =1,374</b>	<b>Modelo:</b>	<b>GAB</b>	<b>C =5,110</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2		
<b>Final value: 3,398</b>			<b>Final value: 5,620</b>		
$R^2 = 0,996$			$R^2 = 0,993$		
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,845	-0,752	0,566	1,812	-0,719	0,517
4,369	0,409	0,167	4,239	0,539	0,290
6,994	-0,239	0,057	6,688	0,067	0,004
11,045	0,667	0,445	11,057	0,655	0,429
13,616	-0,231	0,053	14,112	-0,727	0,528
22,010	-0,200	0,040	21,798	0,012	0,000
1,845	-0,359	0,129	1,812	-0,325	0,106
4,369	-0,533	0,284	4,239	-0,403	0,163
6,994	0,291	0,085	6,688	0,597	0,356
11,045	0,550	0,302	11,057	0,538	0,290
13,616	-0,322	0,104	14,112	-0,817	0,668
22,010	0,063	0,004	21,798	0,276	0,076

1,845	-0,830	0,688	1,812	-0,796	0,634
4,369	0,448	0,201	4,239	0,578	0,334
6,994	0,414	0,171	6,688	0,720	0,518
11,045	-0,118	0,014	11,057	-0,129	0,017
13,616	-0,290	0,084	14,112	-0,785	0,617
22,010	0,058	0,003	21,798	0,270	0,073
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>3,398</b>		$\Sigma$ esíduos <sup>2</sup> =	<b>5,620</b>
	SEE=	<b>0,461</b>		SEE=	<b>0,612</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatur</b>			<b>Temperatura:</b>		
<b>a:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =38,378</b>	<b>50°C</b>	<b>A =5,835</b>	
<b>Modelo:</b>	<b>Halsey</b>	<b>B =2,299</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Oswin</b>	<b>B =0,381</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2		Loss function: (OBS-PRED)**2		
	<b>Final value: 37,678</b>		<b>Final value:</b>		
			<b>18,983214359</b>		
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,942</b>		<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,971</b>
<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>
3,479	-2,013	4,051	2,657	-1,190	1,417
4,530	-1,463	2,141	4,255	-1,189	1,413
5,652	-0,285	0,082	5,733	-0,367	0,135
8,387	1,789	3,201	8,844	1,332	1,773
9,832	1,791	3,206	10,345	1,278	1,633
20,053	-0,009	0,000	19,916	0,128	0,016
3,479	-1,975	3,900	2,657	-1,153	1,329
4,530	-1,245	1,549	4,255	-0,970	0,941
5,652	-0,376	0,141	5,733	-0,457	0,209
8,387	1,547	2,394	8,844	1,090	1,187
9,832	1,632	2,662	10,345	1,119	1,253
20,053	-1,129	1,274	19,916	-0,992	0,984
3,479	-2,153	4,635	2,657	-1,331	1,771
4,530	-1,182	1,398	4,255	-0,907	0,824
5,652	-0,495	0,245	5,733	-0,577	0,333
8,387	1,553	2,411	8,844	1,095	1,199
9,832	1,739	3,024	10,345	1,226	1,504
20,053	-1,167	1,363	19,916	-1,031	1,062
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>37,678</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>18,983</b>
	SEE=	<b>1,535</b>		SEE=	<b>1,089</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatur</b>			<b>Temperatura:</b>		
<b>a:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =2,588</b>	<b>50°C</b>	<b>A =0,220</b>	
<b>Modelo:</b>	<b>Chung &amp; Pfofost</b>	<b>B =0,220</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Chen-Clayton</b>	<b>B =-2,588</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and		

## Quasi-Newton

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: 3,725

$X_e$ Previsto	$R^2 =$ Resíduos	$0,994$ Resíduos <sup>2</sup>
0,768	0,698	0,487
3,527	-0,460	0,212
5,838	-0,472	0,222
9,961	0,215	0,046
11,623	0,000	0,000
19,068	0,976	0,952
0,768	0,735	0,541
3,527	-0,241	0,058
5,838	-0,562	0,316
9,961	-0,027	0,001
11,623	-0,159	0,025
19,068	-0,144	0,021
0,768	0,558	0,311
3,527	-0,179	0,032
5,838	-0,682	0,465
9,961	-0,022	0,000
11,623	-0,051	0,003
19,068	-0,183	0,033
$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =		<b>3,725</b>
SEE=		<b>0,482</b>

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: 3,725

$X_e$ Previsto	$R^2 =$ Resíduos	$0,994$ Resíduos <sup>2</sup>
0,767	0,699	0,488
3,526	-0,459	0,211
5,837	-0,471	0,222
9,961	0,215	0,046
11,622	0,000	0,000
19,068	0,975	0,951
0,767	0,736	0,542
3,526	-0,241	0,058
5,837	-0,561	0,315
9,961	-0,027	0,001
11,622	-0,158	0,025
19,068	-0,145	0,021
0,767	0,559	0,312
3,526	-0,178	0,032
5,837	-0,681	0,464
9,961	-0,022	0,000
11,622	-0,051	0,003
19,068	-0,183	0,034
$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =		<b>3,725</b>
SEE=		<b>0,482</b>

Amostra:  
Temperatur

a:

Modelo:

PB01

50°C

Henderson

Coeficientes

A =0,080

B =1,254

Amostra:

Temperatura:

Modelo:

PB01

50°C

GAB

Método dos mínimos  
quadradosTécnica numérica Simplex and Quasi-  
NewtonCoefficient  
es

Xm =4,377

C =3,954

k =0,819

Método dos mínimos quadrados

Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: 1,410

$X_e$ Previsto	$R^2 =$ Resíduos	$0,998$ Resíduos <sup>2</sup>
1,381	0,085	0,007
3,351	-0,284	0,081
5,476	-0,110	0,012
9,751	0,425	0,181
11,529	0,094	0,009
19,353	0,690	0,477
1,381	0,122	0,015
3,351	-0,066	0,004
5,476	-0,200	0,040
9,751	0,184	0,034

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: 1,395

$X_e$ Previsto	$R^2 =$ Resíduos	$0,998$ Resíduos <sup>2</sup>
1,379	0,087	0,008
3,303	-0,236	0,056
5,287	0,079	0,006
9,754	0,422	0,178
11,785	-0,162	0,026
19,261	0,782	0,612
1,379	0,125	0,016
3,303	-0,017	0,000
5,287	-0,011	0,000
9,754	0,180	0,033

11,529	-0,065	0,004	11,785	-0,321	0,103
19,353	-0,429	0,184	19,261	-0,337	0,114
1,381	-0,055	0,003	1,379	-0,053	0,003
3,351	-0,003	0,000	3,303	0,045	0,002
5,476	-0,320	0,102	5,287	-0,131	0,017
9,751	0,189	0,036	9,754	0,186	0,035
11,529	0,042	0,002	11,785	-0,214	0,046
19,353	-0,468	0,219	19,261	-0,376	0,141
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,410</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,395</b>
	SEE=	<b>0,297</b>		SEE=	<b>0,305</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficient</b>
<b>Temperatur</b>			<b>Temperatura:</b>		<b>es</b>
<b>a:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =7,975</b>	<b>70°C</b>	<b>A =4,057</b>	
<b>Modelo:</b>	<b>Halsey</b>	<b>B =1,756</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Oswin</b>	<b>B =0,499</b>
				Método dos mínimos	
Método dos mínimos quadrados			quadrados		
			Técnica numérica Simplex and Quase-		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-	
	<b>Final value: 27,882</b>			PRED)**2	
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,955</b>		<b>Final value: 15,256</b>	
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,955</b>		<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,975</b>
<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>
2,089	-1,473	2,169	1,444	-0,828	0,685
2,878	-1,164	1,355	2,579	-0,865	0,748
3,756	-1,058	1,119	3,730	-1,032	1,065
6,560	1,728	2,986	6,945	1,343	1,804
7,561	1,218	1,484	8,000	0,780	0,608
18,185	-0,493	0,243	18,083	-0,390	0,152
2,089	-1,367	1,868	1,444	-0,721	0,520
2,878	-1,095	1,198	2,579	-0,796	0,633
3,756	-1,311	1,718	3,730	-1,285	1,650
6,560	1,621	2,629	6,945	1,237	1,529
7,561	1,179	1,391	8,000	0,741	0,548
18,185	-0,605	0,366	18,083	-0,502	0,252
2,089	-1,473	2,169	1,444	-0,828	0,685
2,878	-1,164	1,355	2,579	-0,865	0,748
3,756	-1,058	1,119	3,730	-1,032	1,065
6,560	1,728	2,986	6,945	1,343	1,804
7,561	1,218	1,484	8,000	0,780	0,608
18,185	-0,493	0,243	18,083	-0,390	0,152
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>27,882</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>15,258</b>
	SEE=	<b>1,320</b>		SEE=	<b>1,977</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficient</b>
<b>Temperatur</b>			<b>Temperatura:</b>		<b>es</b>
<b>a:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =1,840</b>	<b>70°C</b>	<b>A =0,217</b>	
<b>Modelo:</b>	<b>Chung &amp; Pfost</b>	<b>B =0,217</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Chen-</b>	<b>B =-1,840</b>

Método dos mínimos quadrados			Clayton		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and Quase-Newton		
Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2		
Final value: 16,674			Final value: 16,674		
R <sup>2</sup> = 0,973			R <sup>2</sup> = 0,973		
X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
-0,796	1,412	1,995	-0,796	1,412	1,994
1,794	-0,080	0,006	1,794	-0,080	0,006
3,945	-1,246	1,554	3,945	-1,247	1,554
8,449	-0,162	0,026	8,450	-0,162	0,026
9,597	-0,818	0,669	9,597	-0,818	0,669
16,688	1,005	1,009	16,688	1,005	1,009
-0,796	1,519	2,306	-0,796	1,518	2,305
1,794	-0,010	0,000	1,794	-0,011	0,000
3,945	-1,499	2,247	3,945	-1,499	2,248
8,449	-0,268	0,072	8,450	-0,268	0,072
9,597	-0,857	0,734	9,597	-0,857	0,734
16,688	0,893	0,797	16,688	0,893	0,797
-0,796	1,412	1,995	-0,796	1,412	1,994
1,794	-0,080	0,006	1,794	-0,080	0,006
3,945	-1,246	1,554	3,945	-1,247	1,554
8,449	-0,162	0,026	8,450	-0,162	0,026
9,597	-0,818	0,669	9,597	-0,818	0,669
16,688	1,005	1,009	16,688	1,005	1,009
ΣResíduos <sup>2</sup> =		16,674	ΣResíduos <sup>2</sup> =		16,674
SEE=		1,021	SEE=		1,021
<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB01</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =0,202</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>X<sub>m</sub> =4,518</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Henderson</b>	<b>B =0,942</b>	<b>Modelo:</b>	<b>GAB</b>	<b>C =1,118</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		<b>k =0,832</b>
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2		
Final value: 2,586			Final value: 2,069		
R <sup>2</sup> = 0,996			R <sup>2</sup> = 0,997		
X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	X <sub>e</sub> Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
0,569	0,047	0,002	0,514	0,102	0,010
1,731	-0,016	0,000	1,546	0,168	0,028
3,241	-0,543	0,295	2,978	-0,279	0,078
7,612	0,676	0,457	7,700	0,588	0,345
8,906	-0,127	0,016	9,183	-0,404	0,163

17,748	-0,056	0,003	17,639	0,054	0,003
0,569	0,153	0,023	0,514	0,208	0,043
1,731	0,053	0,003	1,546	0,238	0,056
3,241	-0,796	0,633	2,978	-0,532	0,283
7,612	0,570	0,324	7,700	0,481	0,232
8,906	-0,166	0,027	9,183	-0,443	0,196
17,748	-0,168	0,028	17,639	-0,058	0,003
0,569	0,047	0,002	0,514	0,102	0,010
1,731	-0,016	0,000	1,546	0,168	0,028
3,241	-0,543	0,295	2,978	-0,279	0,078
7,612	0,676	0,457	7,700	0,588	0,345
8,906	-0,127	0,016	9,183	-0,404	0,163
17,748	-0,056	0,003	17,639	0,054	0,003
	$\Sigma \text{Resíduos}^2 =$	<b>2,586</b>		$\Sigma \text{Resíduos}^2 =$	<b>2,069</b>
	<i>SEE</i> =	<b>0,402</b>		<i>SEE</i> =	<b>0,371</b>

TABELA C2 - Ensaios preliminares da adequação de um modelo matemático aos resultados experimentais das isotermas de adsorção de água de grãos dos genótipos de arroz-vermelho PB05.

<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>A =125,712</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>A =7,213</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Halsey</b>	<b>B =2,654</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Oswin</b>	<b>B =0,333</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quase-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2	
	<b>Final value: 61,802</b>			<b>Final value: 31,946</b>	
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,930</b>		<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,964</b>
<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>
4,606	-3,209	10,296	3,625	-2,228	4,963
5,905	-1,145	1,312	5,638	-0,879	0,773
7,298	-0,116	0,013	7,462	-0,280	0,078
9,927	1,785	3,185	10,449	1,263	1,595
12,078	2,207	4,872	12,680	1,606	2,580
23,874	-0,499	0,249	23,730	-0,356	0,127
4,606	-3,131	9,803	3,625	-2,150	4,623
5,905	-1,266	1,602	5,638	-1,000	0,999
7,298	0,519	0,269	7,462	0,355	0,126
9,927	1,897	3,599	10,449	1,375	1,892
12,078	1,798	3,234	12,680	1,197	1,433
23,874	-1,529	2,338	23,730	-1,386	1,920
4,606	-3,301	10,900	3,625	-2,321	5,385
5,905	-1,416	2,005	5,638	-1,150	1,322
7,298	0,417	0,174	7,462	0,253	0,064
9,927	1,851	3,427	10,449	1,330	1,768
12,078	1,990	3,962	12,680	1,389	1,930
23,874	-0,750	0,562	23,730	-0,606	0,368
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>61,802</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>31,946</b>
	SEE=	<b>1,965</b>		SEE=	<b>1,413</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>A =2,940</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>30°C</b>	<b>A =0,202</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Chung &amp; Pfof</b>	<b>B =0,202</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Chen-Clayton</b>	<b>B =-2,940</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2	
	<b>Final value: 1,204</b>			<b>Final value: 1,204</b>	

$X_e$ Previsto	$R^2 =$	<b>0,999</b>	$X_e$ Previsto	$R^2 =$	<b>0,999</b>
	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>		Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,469	-0,072	0,005	1,470	-0,073	0,005
4,726	0,033	0,001	4,727	0,033	0,001
7,504	-0,322	0,104	7,504	-0,322	0,104
11,538	0,174	0,030	11,538	0,174	0,030
14,109	0,177	0,031	14,109	0,177	0,031
23,042	0,332	0,110	23,041	0,333	0,111
1,469	0,005	0,000	1,470	0,005	0,000
4,726	-0,088	0,008	4,727	-0,088	0,008
7,504	0,313	0,098	7,504	0,313	0,098
11,538	0,286	0,082	11,538	0,286	0,082
14,109	-0,232	0,054	14,109	-0,232	0,054
23,042	-0,697	0,486	23,041	-0,697	0,486
1,469	-0,165	0,027	1,470	-0,166	0,027
4,726	-0,238	0,057	4,727	-0,238	0,057
7,504	0,211	0,044	7,504	0,211	0,044
11,538	0,241	0,058	11,538	0,241	0,058
14,109	-0,040	0,002	14,109	-0,040	0,002
23,042	0,082	0,007	23,041	0,082	0,007
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,204</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,204</b>
	SEE=	<b>0,274</b>		SEE=	<b>0,274</b>

Amostra:	PB05	Coefficientes	Amostra:	PB05	Coefficientes
Temperatura:	30°C	A =0,048	Temperatura:	30°C	Xm =5,043
Modelo:	Henderson	B =1,380	Modelo:	GAB	C =5,328
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		k =0,811
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: **2,258**

$X_e$ Previsto	$R^2 =$	<b>0,997</b>
	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,948	-0,551	0,304
4,594	0,165	0,027
7,339	-0,157	0,025
11,567	0,145	0,021
14,246	0,040	0,002
22,979	0,395	0,156
1,948	-0,473	0,224
4,594	0,045	0,002
7,339	0,478	0,228
11,567	0,257	0,066
14,246	-0,369	0,136
22,979	-0,635	0,403
1,948	-0,644	0,414
4,594	-0,106	0,011

Loss function: (OBS-PRED)\*\*2

Final value: **4,396**

$X_e$ Previsto	$R^2 =$	<b>0,995</b>
	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,937	-0,540	0,291
4,474	0,285	0,081
7,017	0,165	0,027
11,562	0,150	0,023
14,746	-0,460	0,212
22,776	0,598	0,358
1,937	-0,462	0,213
4,474	0,165	0,027
7,017	0,800	0,640
11,562	0,263	0,069
14,746	-0,869	0,755
22,776	-0,431	0,186
1,937	-0,633	0,400
4,474	0,015	0,000



7,339	0,375	0,141	7,017	0,698	0,487
11,567	0,212	0,045	11,562	0,217	0,047
14,246	-0,177	0,031	14,746	-0,677	0,458
22,979	0,144	0,021	22,776	0,348	0,121
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>2,258</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>4,396</b>
	SEE=	<b>0,376</b>		SEE=	<b>0,541</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =34,336</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =5,768</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Halsey</b>	<b>B =2,252</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Oswin</b>	<b>B =0,388</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2	
	Final value: <b>46,120</b>			Final value: <b>24,044</b>	
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,933</b>		<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,965</b>
<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>
3,398	-2,736	7,486	2,584	-1,922	3,694
4,450	-0,753	0,567	4,179	-0,483	0,233
5,577	-0,378	0,143	5,665	-0,466	0,217
8,345	1,913	3,658	8,818	1,439	2,072
9,815	1,536	2,360	10,346	1,005	1,010
20,318	-0,945	0,892	20,188	-0,815	0,664
3,398	-2,740	7,506	2,584	-1,926	3,708
4,450	-0,974	0,948	4,179	-0,703	0,495
5,577	-0,271	0,073	5,665	-0,359	0,129
8,345	1,864	3,475	8,818	1,391	1,935
9,815	1,585	2,511	10,346	1,053	1,110
20,318	-0,722	0,521	20,188	-0,592	0,350
3,398	-2,735	7,479	2,584	-1,921	3,689
4,450	-1,112	1,237	4,179	-0,842	0,709
5,577	-0,398	0,158	5,665	-0,486	0,236
8,345	1,680	2,823	8,818	1,207	1,457
9,815	1,935	3,744	10,346	1,404	1,970
20,318	-0,735	0,540	20,188	-0,605	0,366
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>46,120</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>24,044</b>
	SEE=	<b>1,698</b>		SEE=	<b>1,226</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =2,418</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>50°C</b>	<b>A =0,213</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Chung &amp; Pfost</b>	<b>B =0,213</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Chen-Clayton</b>	<b>B =-2,418</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2	

Final value: 1,405			Final value: 1,4052		
	$R^2 =$	<b>0,998</b>		$R^2 =$	<b>0,998</b>
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
0,475	0,187	0,035	0,475	0,187	0,035
3,326	0,370	0,137	3,326	0,370	0,137
5,714	-0,515	0,266	5,714	-0,515	0,266
9,977	0,281	0,079	9,977	0,281	0,079
11,693	-0,342	0,117	11,693	-0,342	0,117
19,389	-0,016	0,000	19,389	-0,016	0,000
0,475	0,184	0,034	0,475	0,184	0,034
3,326	0,150	0,022	3,326	0,150	0,022
5,714	-0,408	0,167	5,714	-0,408	0,167
9,977	0,232	0,054	9,977	0,232	0,054
11,693	-0,294	0,086	11,693	-0,294	0,086
19,389	0,207	0,043	19,389	0,207	0,043
0,475	0,189	0,036	0,475	0,189	0,036
3,326	0,011	0,000	3,326	0,011	0,000
5,714	-0,535	0,286	5,714	-0,535	0,286
9,977	0,048	0,002	9,977	0,048	0,002
11,693	0,057	0,003	11,693	0,057	0,003
19,389	0,194	0,038	19,389	0,194	0,038
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,405</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>1,405</b>
	SEE=	<b>0,296</b>		SEE=	<b>0,296</b>

Amostra:	PB05	Coefficientes	Amostra:	PB05	Coefficientes
Temperatura:	50°C	A =0,084	Temperatura:	50°C	Xm =4,628
Modelo:	Henderson	B =1,229	Modelo:	GAB	C =3,206
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		k =0,812
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		

Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2		
Final value: 2,374			Final value: 2,479		
	$R^2 =$	<b>0,997</b>		$R^2 =$	<b>0,996</b>
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
1,329	-0,667	0,444	1,241	-0,578	0,335
3,281	0,415	0,172	3,148	0,549	0,301
5,414	-0,215	0,046	5,204	-0,005	0,000
9,752	0,505	0,255	9,838	0,419	0,176
11,569	-0,218	0,048	11,921	-0,570	0,324
19,622	-0,249	0,062	19,451	-0,078	0,006
1,329	-0,670	0,449	1,241	-0,582	0,339
3,281	0,195	0,038	3,148	0,328	0,108
5,414	-0,108	0,012	5,204	0,102	0,010
9,752	0,456	0,208	9,838	0,371	0,137
11,569	-0,170	0,029	11,921	-0,521	0,271
19,622	-0,026	0,001	19,451	0,145	0,021
1,329	-0,665	0,443	1,241	-0,577	0,333

3,281	0,056	0,003	3,148	0,190	0,036
5,414	-0,235	0,055	5,204	-0,025	0,001
9,752	0,273	0,074	9,838	0,187	0,035
11,569	0,181	0,033	11,921	-0,171	0,029
19,622	-0,039	0,002	19,451	0,131	0,017
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>2,374</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>2,479</b>
	SEE=	<b>0,385</b>		SEE=	<b>0,407</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =8,111</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =4,008</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Halsey</b>	<b>B =1,789</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Oswin</b>	<b>B =0,488</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-PRED)**2			Loss function: (OBS-PRED)**2	
	<b>Final value: 24,848</b>			<b>Final value: 12,905</b>	
	<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,955</b>		<b>R<sup>2</sup> =</b>	<b>0,997</b>
<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>e</sub> Previsto</b>	<b>Resíduos</b>	<b>Resíduos<sup>2</sup></b>
2,080	-1,796	3,225	1,459	-1,175	1,381
2,849	-0,770	0,593	2,574	-0,495	0,245
3,699	-0,937	0,879	3,692	-0,930	0,864
6,394	1,826	3,335	6,779	1,441	2,077
7,350	1,015	1,030	7,784	0,581	0,337
17,391	-0,441	0,194	17,278	-0,328	0,108
2,080	-1,807	3,266	1,459	-1,187	1,408
2,849	-0,546	0,299	2,574	-0,271	0,074
3,699	-0,397	0,158	3,692	-0,389	0,152
6,394	1,911	3,652	6,779	1,526	2,329
7,350	0,877	0,769	7,784	0,443	0,196
17,391	0,004	0,000	17,278	0,117	0,014
2,080	-1,971	3,885	1,459	-1,351	1,824
2,849	-0,788	0,621	2,574	-0,513	0,263
3,699	-0,672	0,452	3,692	-0,665	0,442
6,394	0,859	0,738	6,779	0,474	0,225
7,350	0,882	0,778	7,784	0,448	0,201
17,391	-0,987	0,974	17,278	-0,874	0,764
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>24,848</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>12,905</b>
	SEE=	<b>1,246</b>		SEE=	<b>0,998</b>
<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>	<b>Amostra:</b>	<b>PB05</b>	<b>Coefficientes</b>
<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =1,891</b>	<b>Temperatura:</b>	<b>70°C</b>	<b>A =0,228</b>
<b>Modelo:</b>	<b>Chung &amp; Pfost</b>	<b>B =0,228</b>	<b>Modelo:</b>	<b>Chen-Clayton</b>	<b>B =-1,891</b>
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Hooke-Jeeves and Quasi-Newton		
	Loss function: (OBS-			Loss function: (OBS-	

PRED)**2 Final value: 11,598			PRED)**2 Final value: 11,598		
$R^2 =$	<b>0,979</b>		$R^2 =$	<b>0,979</b>	
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
-0,639	0,923	0,852	-0,639	0,923	0,852
1,829	0,250	0,063	1,829	0,250	0,063
3,877	-1,115	1,244	3,877	-1,115	1,244
8,169	0,051	0,003	8,169	0,051	0,003
9,263	-0,898	0,806	9,263	-0,898	0,806
16,018	0,932	0,869	16,018	0,932	0,869
-0,639	0,912	0,832	-0,639	0,912	0,832
1,829	0,474	0,225	1,829	0,474	0,225
3,877	-0,575	0,331	3,877	-0,575	0,331
8,169	0,136	0,018	8,169	0,136	0,018
9,263	-1,036	1,073	9,263	-1,036	1,073
16,018	1,377	1,896	16,018	1,377	1,896
-0,639	0,748	0,560	-0,639	0,748	0,560
1,829	0,232	0,054	1,829	0,232	0,054
3,877	-0,850	0,723	3,877	-0,850	0,723
8,169	-0,916	0,840	8,169	-0,916	0,840
9,263	-1,030	1,062	9,263	-1,030	1,062
16,018	0,386	0,149	16,018	0,386	0,149
$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>11,598</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>11,598</b>	
SEE=	<b>0,851</b>		SEE=	<b>0,851</b>	

Amostra:	PB05	Coefficientes	Amostra:	PB05	Coefficientes
Temperatura:	70°C	A =0,193	Temperatura:	70°C	Xm =3,359
Modelo:	Henderson	B =0,975	Modelo:	GAB	C =2,083
Método dos mínimos quadrados			Método dos mínimos quadrados		k =0,861
Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton			Técnica numérica Simplex and Quasi-Newton		

Loss function: (OBS-PRED)**2 Final value: 3,558			Loss function: (OBS-PRED)**2 Final value: 3,883		
$R^2 =$	<b>0,994</b>		$R^2 =$	<b>0,993</b>	
$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>	$X_e$ Previsto	Resíduos	Resíduos <sup>2</sup>
0,608	-0,324	0,105	0,677	-0,393	0,155
1,780	0,299	0,089	1,817	0,262	0,069
3,265	-0,503	0,253	3,193	-0,431	0,186
7,453	0,767	0,588	7,408	0,812	0,659
8,676	-0,311	0,097	8,742	-0,378	0,143
16,898	0,051	0,003	16,888	0,062	0,004
0,608	-0,335	0,112	0,677	-0,405	0,164
1,780	0,523	0,273	1,817	0,486	0,236
3,265	0,038	0,001	3,193	0,109	0,012
7,453	0,852	0,725	7,408	0,897	0,805
8,676	-0,449	0,201	8,742	-0,515	0,266
16,898	0,496	0,246	16,888	0,507	0,257

0,608	-0,499	0,249	0,677	-0,568	0,323
1,780	0,281	0,079	1,817	0,244	0,060
3,265	-0,238	0,056	3,193	-0,166	0,028
7,453	-0,201	0,040	7,408	-0,155	0,024
8,676	-0,443	0,197	8,742	-0,510	0,260
16,898	-0,495	0,245	16,888	-0,484	0,234
	$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>3,558</b>		$\Sigma$ Resíduos <sup>2</sup> =	<b>3,883</b>
	SEE=	<b>0,472</b>		SEE=	<b>0,509</b>

## APÊNDICE D

TABELA D1 - Variação do calor isostérico ( $\Delta H_d$ ) e da entropia diferencial ( $\Delta S_d$ ) de adsorção de água das variedades de arroz-vermelho em função ao teor de umidade de equilíbrio ( $X_e$ ).

$X_e$ ( $\text{kg}_a (100 \text{ kg}_{ms})^{-1}$ )	$\Delta H_d$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )		$\Delta S_d$ ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	
	PB01	PB05	PB01	PB05
1	69,459	67,002	0,065	0,057
2	63,859	63,399	0,054	0,052
3	58,981	59,586	0,042	0,044
4	55,001	56,089	0,032	0,035
5	51,949	53,199	0,024	0,028
6	49,696	50,957	0,018	0,022
7	48,051	49,258	0,014	0,018
8	46,843	47,972	0,011	0,015
9	45,941	46,985	0,009	0,012
10	45,254	46,216	0,007	0,010
11	44,722	45,604	0,006	0,009
12	44,302	45,109	0,005	0,007
13	43,964	44,703	0,004	0,006
14	43,689	44,364	0,004	0,006
15	43,463	44,077	0,003	0,005
16	43,273	43,833	0,003	0,004
17	43,113	43,622	0,002	0,004
18	42,976	43,438	0,002	0,003
19	42,859	43,276	0,002	0,003
20	42,757	43,134	0,002	0,003
21	42,669	43,007	0,001	0,002
22	42,591	42,893	0,001	0,002

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)