

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



YURI BRANDÃO FURTADO

**ABORDAGEM MATEMÁTICA CONVENCIONAL E
NÃO-CONVENCIONAL DE ISOTERMAS DE DESSORÇÃO
DE SISTEMA ESPUMANTE DE GRAU ALIMENTÍCIO
ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA
(*Spondias dulcis* Parkinson)**

São Luís

2019

YURI BRANDÃO FURTADO

**ABORDAGEM MATEMÁTICA CONVENCIONAL E
NÃO-CONVENCIONAL DE ISOTERMAS DE DESSORÇÃO
DE SISTEMA ESPUMANTE DE GRAU ALIMENTÍCIO
ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA
(*Spondias dulcis* Parkinson)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Harvey Alexander Villa Vélez

São Luís

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Furtado, Yuri Brandão.

Abordagem matemática convencional e não-convencional de isotermas de dessorção de sistema espumante de grau alimentício adicionado de polpa de cajarana *Spondias dulcis* Parkinson / Yuri Brandão Furtado. - 2019.

60 f.

Orientador(a): Harvey Alexander Villa Vélez.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Atividade de água. 2. Cajarana. 3. Dessorção. 4. Isotermas. 5. Sistema espumante. I. Villa Vélez, Harvey Alexander. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ROMILDO MARTINS SAMPAIO
COEQ/CCET/UFMA

17 de dezembro de 2019

DADOS CURRICULARES**Yuri Brandão Furtado****NASCIMENTO** 02/07/1993 – SÃO LUÍS / MA**FILIAÇÃO** Elke Cordeiro de Moraes Rego Brandão**2014/2019** Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e aos espíritos superiores por terem me ajudado e me conduzido até este momento.

A minha família, em especial a minha avó, Socorro Brandão, minha mãe, Elke Brandão e ao meu irmão Enzo Brandão por suporte e amor incondicionais.

A minha companheira, Alana Arruda, por me acompanhar desde o início do curso, sempre acreditar em mim e nunca ter me deixado desistir.

Agradeço ao professor Romildo Martins por todo suporte durante esses dois anos de trabalho de iniciação científica e por toda ajuda durante a realização desse trabalho de conclusão de curso.

Ao professor Harvey Alexander, por além de ter sido meu professor de graduação, co-orientador dos dois anos de iniciação científica e orientador do meu trabalho de conclusão de curso, sou muito grato por todas as conversas, conselhos e puxões de orelha durante todos esses anos.

Agradeço ao C.E. Bezerra de Menezes e os irmãos, os quais me acolheram tão bem e que me fazem evoluir diariamente, que me ajudaram a observar a vida e os problemas de uma maneira totalmente diferente.

A todos meus amigos que estiveram diretamente ou indiretamente ligados a minha caminhada. Em especial a Isabelle Karyne e o Cairo Rafael. Muito obrigado por toda ajuda e pelas diversas conversas durante todos esses anos.

"Se você acha que é um sacrifício, não deve fazê-lo"

Tony Robbins

FURTADO, Y.B. **Abordagem matemática convencional e não-convencional de isothermas de dessorção de sistema espumante de grau alimentício adicionado de polpa de cajarana (*Spondias dulcis* Parkinson).** 2019. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Com a necessidade de garantir a estabilidade para o consumo dos alimentos, é de muita importância o estudo de processos de conservação. Nesse contexto, tem-se a secagem, que possibilita a redução de água livre no alimento, água esta que é um dos principais fatores para a deterioração dos alimentos. Assim, as isothermas de dessorção ganham notoriedade na determinação de condições ideais de secagem. O objetivo deste trabalho foi estudar a dessorção do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana simulando as isothermas de dessorção utilizando modelos matemáticos convencionais e não-convencionais às temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Foi realizada, em triplicata, a secagem da amostra por 18h à temperatura de 60 °C, em seguida a determinação das umidades em bases seca e úmida, equivalentes a 47,74 e 52.26%. Para a determinação das isothermas de dessorção, foi utilizado o método gravimétrico estático. Aplicando os modelos convencionais, à temperatura de 30 °C, verificou-se que nenhum modelo ajustou adequadamente os dados experimentais. Já para as temperaturas de 45 e 60 °C, os modelos de GAB, Halsey e Caurie conseguiram representar de maneira satisfatória os pontos experimentais, gerando R^2_{Adj} superiores a 0,963 e MRE inferiores a 5,723%. No entanto, verificou-se que nenhum deles segue o padrão esperado para isothermas de dessorção, apresentando relação inversa da umidade com a atividade de água. Como alternativa, foi aplicado um modelo de regressão de múltiplas variáveis “stepwise” com as variáveis temperatura (T) e atividade de água (a_w) com a finalidade de melhor ajustar a dessorção no sistema espumante adicionado de polpa de cajarana. Observou-se a um valor de $p < 0,05$, que os parâmetros independentes que representam o processo de dessorção são: T , T^2 e $T.a_w$. Tal abordagem matemática representou de forma eficiente o processo de dessorção no sistema, gerando $R^2 = 0,987$, $R^2_{Adj} = 0,903$ e $MRE = 0,799\%$.

Palavras-chave: cajarana, sistema espumante, dessorção, atividade de água, isothermas

FURTADO, Y.B. **Conventional and unconventional mathematical approach of food grade sparkling system desorption isotherms added with cajarana pulp (*Spondias dulcis* Parkinson)**. 2019. 60 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

With the need to ensure stability for food consumption, the study of conservation processes is very important. In this context, there is drying, which enables the reduction of free water in food, which is one of the main factors for food spoilage. Thus, desorption isotherms gain notoriety in determining optimal drying conditions. The objective of this work was to study the desorption of the added sparkling cajarana pulp system simulating the desorption isotherms using conventional and unconventional mathematical models at temperatures of 30, 45 and 60 °C. The sample was dried in triplicate for 18h at 60 °C, followed by the determination of humidity in dry and wet bases, equivalent to 47.74 and 52.26%. The static gravimetric method was used in order to determine the desorption isotherms. Applying the conventional models at 30°C, it was found that no model adjusted the experimental data properly. At temperatures of 45 and 60 °C, the GAB, Halsey and Caurie models were able to satisfactorily represent the experimental points, generating R^2_{adj} higher than 0.963 and MRE lower than 5.723%. However, it was found that none of them follow the expected pattern for desorption isotherms, showing an inverse relationship between moisture and water activity. Alternatively, a stepwise multivariate regression model was applied with the variables temperature (T) and water activity (a_w) in order to better adjust the desorption in the sparkling added cajarana pulp system. Based on a p-value, lower than 0,05, it was observed that the independent parameters that represent the desorption process are: T , T^2 and $T.a_w$. Such mathematical approach efficiently represented the desorption process in the system, generating $R^2 = 0.997$, $R^2_{Adj} = 0.903$ and $MRE = 0.799\%$.

Keywords: cajarana, sparkling system, desorption, water activity, isotherms

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Árvore de <i>S. dulcis</i> (cajá-manga), no detalhe, frutos em regime de cachos.....	4
Figura 2 – Estrutura da cajá-manga verde-madura.	5
Figura 3 – Influência da atividade da água na taxa de crescimento microbiano	9
Figura 4 – Isoterma de sorção de um produto alimentício típico, com histerese	10
Figura 5 – Tipos de isothermas descritas por Brunauer.....	11
Figura 6 – Liquidificador Osterizer Clássico Oster Chrome 4655	16
Figura 7 – Secador de bandejas com circulação de ar forçado modelo PE 14.....	17
Figura 8 – Amostra do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana antes da secagem e após secagem	17
Figura 9 – Estufa incubadora B.O.D. modelo SP-500	18
Figura 10 – Modelo simulado de Caurie.....	22
Figura 11 – Modelo simulado de GAB	22
Figura 12 – Modelo simulado de Halsey	23
Figura 13 – Gráfico 3D da umidade, temperatura e atividade de água para o sistema espumante adicionado de polpa de cajarana.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados referentes a secagem à temperatura de 60 °C do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana.....	21
Tabela 2 – Umidade experimental do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana ...	21
Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes dos modelos obtidos pelo software.....	23
Tabela 4 – Parâmetros estatísticos dos diversos modelos matemáticos de isotermas de dessorção à diferentes temperaturas.....	24
Tabela 5 – Coeficientes e aceitação da variável conforme o valor-p mínimo da regressão de múltiplas variáveis “stepwise”.....	25
Tabela 6 – Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 30 °C	43
Tabela 7 - Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 45 °C	44
Tabela 8 - Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 60 °C	45

LISTA DE SÍMBOLOS

X	Umidade (kg água/kg sólido seco)
X_m	Umidade na monocamada (kg água/kg sólido seco)
a_w	Atividade de água
n	Número de camadas
C	Constante de adsorção relacionada com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes
K	Constante de adsorção relacionada com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes
c	Fator entrópico constante
k_g	Fator entrópico constante
H_m	Entalpia molar de sorção da monocamada
H_n	Entalpia molar de sorção da multicamada
H_p	Entalpia molar de evaporação da água líquida
K	Constante de adsorção relacionada com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes em comparação com a água pura
P	Pressão de vapor relativa de equilíbrio da água em um sistema
P_o	Pressão de vapor relativa de equilíbrio da água pura
A	Constante dos modelos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife
B	Constante dos modelos de Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost e Iglesias-Chirife
$W_{b,u}$	Teor de umidade em base úmida
$m_{úmida}$	Massa da amostra úmida
m_{seca}	Massa da amostra após a secagem
R^2	Coefficiente de determinação
R^2_{Adj}	Coefficiente de determinação ajustado ao modelo
MRE	Erro médio relativo
y_i	Valores experimentais
y_i^*	Valores estimados
N	Quantidade de valores experimentais
T	Temperatura

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	ii
FOLHA DE APROVAÇÃO	iii
DADOS CURRICULARES	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
SUMÁRIO	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.1 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 <i>Spondias dulcis</i> Parkinson.....	4
3.2 Sistemas espumantes	5
3.2.1 Albumina de ovo	6
3.2.2 Maltodextrina.....	6
3.2.3 Amido.....	7
3.3 Adsorção.....	7
3.4 Atividade da água.....	8
3.5 Isotermas de sorção	9
3.5.1 Modelos matemáticos de isotermas de sorção	11
3.5.1.1 Modelo de Langmuir	11
3.5.1.2 Modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller)	12
3.5.1.3 Modelo de BET Linearizado.....	12
3.5.1.4 Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer)	12
3.5.1.5 Modelo de Chung & Pfoest	13

3.5.1.6 Modelo de Halsey.....	14
3.5.1.7 Modelo de Oswin	14
3.5.1.8 Modelo de Henderson.....	14
3.5.1.9 Modelo de Caurie	15
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
4.1 Matéria-prima	16
4.2 Preparação das amostras.....	16
4.3 Secagem das amostras.....	17
4.4 Determinação da umidade da amostra	17
4.5 Isotermas de dessorção.....	18
4.6 Modelos Matemáticos	19
4.7 Estimativa dos parâmetros e análise estatística	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1 Isotermas de dessorção.....	21
5.2 Modelagem matemática	22
5.2.1 Modelos teóricos e empíricos	22
5.2.2 Modelo não convencional.....	24
6 CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS	28
APÊNDICE A – PROGRAMAÇÃO DO SOFTWARE MATLAB PARA SIMULAÇÃO E AJUSTE DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS DE DESSORÇÃO	34
APÊNDICE B - PROGRAMAÇÃO DO SOFTWARE MATLAB DA REGRESSÃO MULTI VARIÁVEL “STEPWISE”.....	40
APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 30 °C.....	43
APÊNDICE D - DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 45 °C.....	44
APÊNDICE E - DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 60 °C.....	45
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46

1 INTRODUÇÃO

No ecossistema dos cerrados existe um enorme potencial para exploração de frutas nativas pelo setor agroindustrial brasileiro, devido às suas propriedades funcionais e nutricionais, aliadas à presença de compostos bioativos que podem apresentar efeitos fisiológicos adicionais mesmo em pequenas quantidades (HANSEN et al., 2013). Por outro lado, as características físicas e físico-químicas dos frutos sofrem influência das condições climáticas, dos tratos culturais, época de colheita, constituição genética, estado de maturação e do tratamento pós-colheita (FAGUNDES; YAMANISHI, 2001), as quais definem a qualidade da polpa dos frutos e sua aplicação, para comércio in natura ou para elaboração de produtos industrializados. A transformação de frutas em produtos como doces, geleias, sucos e licores favorece ao crescimento do turismo regional e a renda para as famílias da região do Centro-Oeste e Nordeste (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

A polpa de fruta têm grande importância como matéria prima em indústrias de conservas de frutas, que podem produzir as polpas nas épocas de safra, armazená-las e reprocessá-las nos períodos mais propícios, ou segundo a demanda do mercado consumidor, como doces em massa, geleias e néctares. Ao mesmo tempo, também são comercializadas para outras indústrias que utilizam a polpa de fruta como parte da formulação de iogurtes, doces, biscoitos, bolos, sorvetes, refrescos e alimentos infantis (BUENO et al., 2002).

A cajarana, pertencente à família *Anacardiaceae* e também conhecida como cajá-manga, cajá, taperebá-do-sertão ou cajá-anão, é originária da Ilha do Pacífico e está presente em boa parte do território brasileiro, em especial no Nordeste. Possui frutos com formato cilíndrico e casca lisa e fina, coloração amarelo brilhante, muito aromático e de polpa succulenta. De sabor agri-doce e ácido quando maduro e endocarpo revestido de espinhos (macios) irregulares, chega a pesar até 380g. É uma fruta rica em fibras, sendo muito utilizada no preparo de sucos, coquetéis, licores e sorvetes (CUNHA et al., 2010).

No Brasil e no Maranhão, o comércio dessa fruta é bastante limitado. Devido a forma de exploração extrativista e à sazonalidade na produção, há uma baixa oferta de frutos no mercado consumidor.

Ainda há pouco estudo referente a cajarana, mas nos últimos anos, essa fruta despertou o interesse de alguns pesquisadores que estudaram todas as partes produtivas da Cajarana. A polpa do fruto foi analisada e estudada com o objetivo de destiná-la para a fabricação de bebidas orgânicas como cachaça, vinho, vermouth, licores, refrigerante, bem como outros aproveitamentos para a linha de produção de congelados, como picolés, sorvetes, cajanadas, sucos; doces: cocadas, caramelos etc., além da produção de massas para fabricação de farinha

para uso em panificação, em substituição parcial e/ou total ao trigo. Nesse sentido, há estudo para a instalação de uma indústria para o aproveitamento da biomassa do fruto da cajarana, para produção de bebidas e produtos de massa de panificação, além da extração do óleo essencial das suas folhas, que, diga-se de passagem, é rico em compostos orgânicos que têm elevado potencial de princípios ativos para aplicação em cosméticos e medicamentos (LIMA et al., 2012).

Com aumento da produção e ampliação das exportações, torna-se essencial a redução de perdas produtivas, que chega a 50% para alguns produtos. Segundo Souza (2010) este fato evidencia a urgente necessidade de processos simples e baratos, que possam oferecer caminhos para conservar estes alimentos extremamente perecíveis.

Nesse contexto, a secagem apresenta-se como uma importante operação unitária na conservação de alimentos, pois tem a finalidade de reduzir a atividade de água, e consequentemente, a ação microbiana e reações enzimáticas do produto, aumentando assim o tempo de prateleira (FLORO, 2004).

Os materiais espumantes são sistemas importantes numa variedade de aplicações práticas, devido as suas propriedades reológicas peculiares, tais como alta viscosidade a uma tensão de cisalhamento elevada e alta resistência à compressão quando sólidos (PRINCEN, 1983). Para a formulação desses sistemas espumantes, são utilizados dois tipos de materiais: os espumantes e estruturantes. Entre os principais materiais espumantes encontra-se a albumina de ovo. Por outra parte, dentre os materiais estruturantes, os mais conhecidos são a maltodextrina e o amido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Estudar as isothermas de dessorção de água de sistema espumante adicionado de polpa de cajarana.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar o sistema espumante com albumina de ovo, amido e maltodextrina adicionado de polpa de cajarana;
- Determinar as isothermas de dessorção do sistema espumante;
- Simular as isothermas de dessorção utilizando modelos matemáticos conhecidos;
- Simular as isothermas de dessorção utilizando modelos matemáticos não-convencionais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Spondias dulcis* Parkinson

É uma fruta que recebe diversos nomes em diferentes partes do mundo: no Taiti é chamada de Tahitian quince; na Costa Rica é conhecida como juplon; na Colômbia é denominada de hobo de racimos; na Venezuela, jobo da Índia ou mango jobo; no Equador manzana de oro; na Tailândia é chamada de ma kok farang; na Malásia é denominada kedondong (JANICK; PAULL, 2008).

A árvore pode atingir rapidamente altura de até 18m e os frutos chegam a pesar 450 g e não mais de 9-12 m em outras áreas. Sua madeira é bastante rígida e seu caule verticalizado simetricamente, possuindo características ornamentais imponentes, com folhas decíduas, pinadas, 8-24 cm de comprimento, composta de 9-25 folíolos brilhantes. A porção terminal dos galhos é elíptica ou obovado-oblonga de 10-25 cm de comprimento, finamente denteadas em direção ao ápice, conforme observado na Figura 1. No início do verão, o clima seco e fresco faz com que as folhas amarelas brilhantes caiam das árvores que permanecem poucas semanas nuas. Os frutos aparecem e formam regime de cachos com uma dúzia ou mais; oval ou um pouco irregulares com algumas protuberâncias e 6-9 cm de comprimento, casca fina e firme. Os frutos são do tipo climatério e, quando verdes e duros, os frutos podem cair no chão e à medida que amadurecem, as cascas tornam-se amarelo-ouro. A polpa é succulenta, fibrosa e pouco ácida, de fragrância marcante e difícil de fatiar devido ao caroço fibroso, firme e evidente, entranhado na polpa (FRANQUIN et al., 2005; JANICK; PAULL, 2008).

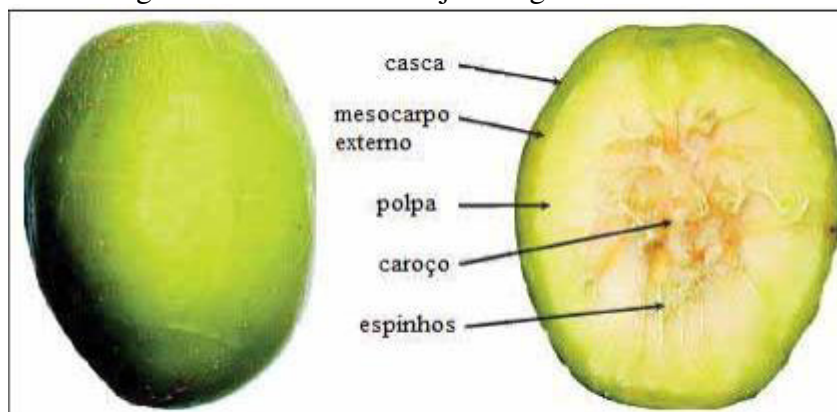
Figura 1 – Árvore de *S. dulcis* (cajá-manga), no detalhe, frutos em regime de cachos.



Fonte: <http://novaescoladevargemgrande.spaceblog.com.br/56374> (acesso em: 02/12/2019)

A Figura 2 apresenta a estrutura do cajá-manga verde madura; a polpa é compacta e quando madura, torna-se amarelo pálida, acídula e doce, que cobre uma semente eriçada de compridos feixes lenhosos, entranhados profundamente na massa da polpa.

Figura 2 – Estrutura da cajá-manga verde-madura.



Fonte: Franquin et al., 2005.

Os frutos, por serem perecíveis e deteriorarem em poucos dias, têm comercialização *in natura* dificultada a grandes distâncias. Além disso, pode ser estimado que perdas de frutos pós-colheita variem de 15 a 50% dependendo como são conservados ou transportados (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Amer e Rubiolo (1998) relataram que o congelamento rápido de um alimento preserva sua qualidade, uma vez que seu uso leva à retenção de maior quantidade dos aromas voláteis que são perdidos durante o congelamento lento, além de ter menor fração de produto não congelado.

Por apresentar na constituição compostos bioativos como antioxidantes, carotenoides e vitaminas, a cajarana tem despertado o interesse de pesquisadores, tanto para cultivo quanto para o processamento o que justifica a busca por técnicas que permitam a conservação dos frutos e dos nutrientes e oferta fora do período de safra (OLIVEIRA et al., 2012).

3.2 Sistemas espumantes

São dispersões coloidais (disperso com tamanho entre 1 e 1000 nm) do tipo espuma líquida, em que a espuma é feita a partir de uma mistura entre um dispersante sólido ou líquido e um disperso no estado gasoso. Tem-se como exemplo o chantilly, o qual é feito batendo-se o creme de leite fresco (dispersante), havendo a mistura com o ar (disperso) e formação de espuma (FOGAÇA, 2012).

São sistemas importantes numa variedade de aplicações práticas, devido a suas propriedades reológicas peculiares, tais como alta viscosidade a uma tensão de cisalhamento elevada e alta resistência à compressão quando sólidos (PRINCEN, 1983).

Na indústria de alimentos os sistemas espumantes são aplicados atualmente na produção de pós de fruta através do método de secagem por espuma ou *foam-mat drying* (KUDRA; MUJUMDAR, 2009). Outra aplicação dos sistemas espumantes na área de engenharia de alimentos, é na formação de pastas utilizadas para confeitar bolos.

Tem-se como exemplo de materiais que podem constituir os sistemas espumantes: albumina de ovo, maltodextrina e amido.

3.2.1 Albumina de ovo

A albumina é umas das principais proteínas do leite humano e bovino perfazendo aproximadamente 50 e 25% do total das proteínas do soro, respectivamente, contendo uma ampla variedade de aminoácidos incluindo os essenciais e os de cadeia ramificada (SGARBIERI, 2004; VARNAM; SUTHERLAND, 1994).

Sendo uma das proteínas séricas de menor peso molecular, ocorre em maior quantidade no soro sanguíneo sendo responsável pelo carregamento de diversos íons e ácidos graxos no sangue, além de ter função de regularizar a pressão osmótica (CARROL; KANEKO, 1967).

Na engenharia de alimentos, é utilizada como material espumante. Essa proteína pode ser afetada pelas condições ambientais, tais como temperatura e umidade de armazenamento, bem como o ambiente gasoso e tempo de armazenamento. O armazenamento pode modificar algumas características do ovo, incluindo a perda de água, dióxido de carbono e um aumento subsequente do pH da albumina, diminuindo sua viscosidade (SINGH et al., 2014).

3.2.2 Maltodextrina

A maltodextrina é um carboidrato complexo derivado da hidrólise enzimática parcial do amido de milho, passando por processo de secagem para obtenção do pó. Eles contêm geralmente glicose, maltose, maltotriose e elevados polímeros de glicose, dependendo do grau e método de hidrólise. Por seu grande poder adoçante, é largamente encontrado em muitos alimentos industriais como fonte de carboidrato substituto do açúcar. Pode-se encontrar a maltodextrina como ingrediente, por exemplo, de barra de cereais, bolachas, sucos, sopas e fórmulas infantis. Quanto maior a concentração de sacarídeos de baixo peso molecular, maior o teor de doçura e maior a dextrose equivalente (DE). O amido equivale a uma DE zero, enquanto que a dextrose (glicose) equivale a uma DE de 100. (THOMAS; ATWELL, 1997;

AL-KHATIB; DUGGAL; TUMBA, 2001). Este termo é usado para descrever o grau de hidrólise do amido e massa molar média (LANGRISH; CHAN; KOTA, 2007). Consistem de unidades de β -D-glucose unidas principalmente por ligações glicosídicas (1 $\rightarrow$ 4) e são usualmente classificadas de acordo com seu grau de equivalência em dextrose (DE).

Na engenharia de alimentos, são usadas principalmente como encapsulante em materiais difíceis de secar e para reduzir a pegajosidade e os problemas de aglomeração durante o armazenamento, melhorando a estabilidade do produto (ROOS; KAREL, 1991). Esses materiais também são largamente utilizados porque apresentam uma boa relação custo/benefício, além de um *flavor* brando e baixa viscosidade em altas concentrações (CLAUDE; UBBINK, 2006).

3.2.3 Amido

O amido apresenta grande importância nutricional e industrial. Encontra-se amplamente distribuído em diversas espécies vegetais, como carboidrato de reserva, sendo abundante em grãos de cereais, raízes e tubérculos. É a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80-90% de todos os polissacarídeos da dieta, e o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados (WALTER et al., 2005).

Contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, agente gelificante e de volume, adesivo e retenção de água, dentre outros (SINGH et al., 2003).

3.3 Adsorção

A adsorção consiste no acúmulo de uma substância em uma interface, a qual ocorre a separação de uma fase, conhecida como adsorvato, para a superfície de outra fase, o adsorvente (FILHO, 2012).

Para a adsorção, existem dois tipos: a quimissorção e a fisissorção. Quando a interação entre o adsorvato e o adsorvente envolve ligações intermoleculares, como as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, ocorre a fisissorção ou adsorção física. Este fenômeno é reversível o que faz com que o adsorvente possa ser reutilizado (FOUST et al., 1982). Já a quimissorção ou adsorção química é altamente específica, portanto, só são adsorvidas moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo do adsorvato. A partir dessa informação é possível concluir que há interação química entre as moléculas, resultando em reações químicas que podem ser irreversíveis (FOGLER, 2002).

A adsorção é um processo de separação aplicado na indústria química, petroquímica e bioquímica, de purificação e separação nas indústrias petrolífera, de alimentos, química fina e da biotecnologia. O processo de adsorção tem demonstrado ser eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessário pesquisar materiais de baixo custo para serem utilizados no tratamento (MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000).

3.4 Atividade da água

As moléculas de água podem estar presentes em diferentes ambientes em uma matriz alimentar ou substância e, por causa da interação com certas moléculas, a água pode ter diferentes propriedades físico-químicas. De acordo com o ambiente em que se encontra, a interação com os componentes do alimento e sua disponibilidade, a água nos alimentos é classificada principalmente como água livre e água de constituição (MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

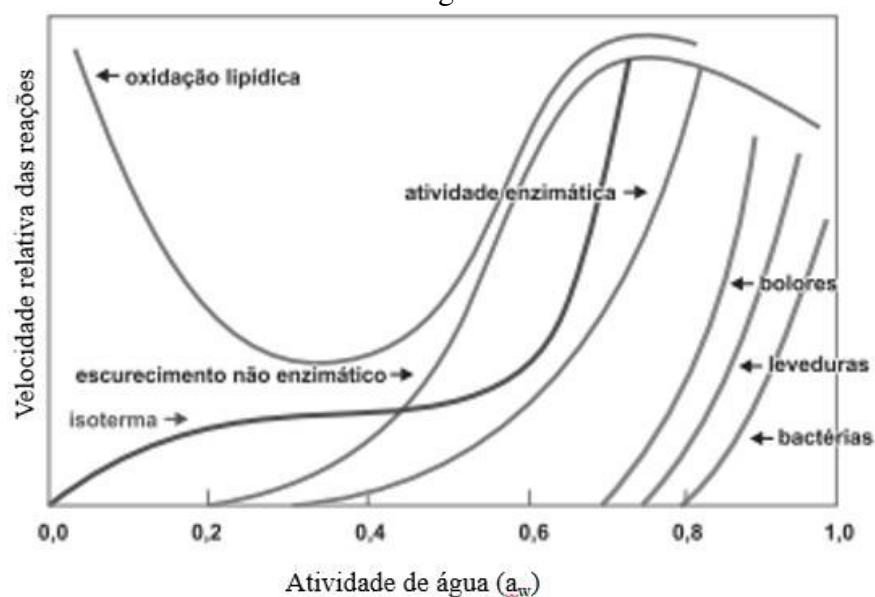
A atividade de água (a_w) é uma grandeza adimensional que indica a quantidade de água retida no interior de um alimento disponível para reações químicas e enzimáticas, variando de 0 (ausência de água livre) até 1,0 (alimento saturado de água). Conforme a Equação 1, é definida como a razão entre a pressão de vapor da água no alimento (P) e a pressão de vapor da água pura (P_o), à mesma temperatura (JARDIM, 1987; WIEDERHOLD, 1997; KAREL; LUND, 2003; RAHMAN, 2007; DECAGON, 2009; MAKAWY; EL-SAYD, 2010; SANDULACHI, 2012).

$$a_w = \frac{P}{P_o} \quad (1)$$

A atividade de água está diretamente relacionada com a capacidade de desenvolvimento e proliferação de microrganismos, possuindo então, como principal utilidade, o cálculo da vida de prateleira de alimentos (ROSA et al., 2010).

Conforme pode ser observado na Figura 3, com o aumento da atividade de água, há uma maior velocidade nos fatores que desencadeiam o envelhecimento e deterioração dos alimentos, tais como: atividade enzimática e formação de bolores, leveduras e bactérias.

Figura 3 – Influência da atividade da água na taxa de crescimento microbiano



Fonte: Barbosa-Cánovas et al. (1968).

Como importantes aplicações da atividade de água para a indústria de alimentos, tem-se: a escolha do processo a que o alimento será submetido, a seleção de ingredientes usados no desenvolvimento de um produto e a seleção da melhor embalagem para o produto (RAHMAN, 2007).

3.5 Isotermas de sorção

Em um ambiente fechado em equilíbrio, existe uma relação entre a atividade de água de um alimento e a umidade relativa do ar no qual esse alimento se encontra, sendo a umidade relativa igual a 100 vezes a atividade de água. A umidade relativa do ar interfere de maneira direta na quantidade de água adsorvida pelo alimento. A relação existente entre a umidade de um material, a atividade de água e a temperatura do sistema pode ser representada graficamente nas chamadas isotermas de sorção. Dessa maneira, o conhecimento das isotermas de sorção dos alimentos é de extrema importância para os processos de conservação dos alimentos, uma vez que o princípio por trás dela é o de eliminar a água livre presente nos alimentos, tornando-a indisponível para agentes deteriorantes (CYNTHIA, 2000).

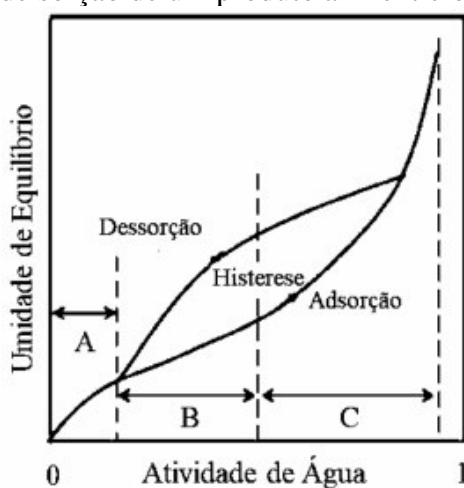
Segundo Abramovič e Klofutar (2006), isotermas de sorção d'água são curvas que relacionam a atividade de água (a_w) com a umidade do alimento (X), expressa em massa de água por massa de alimento seco, em temperatura constante.

A tendência de um material biológico exposto a um ambiente é de perder (dessorção) ou ganhar (adsorção) água para adequar sua atividade de água à condição de equilíbrio.

O equilíbrio é atingido quando a pressão parcial do material se iguala à pressão de vapor do ar no qual está inserido (PAGLARINI et al., 2013).

As isotermas de adsorção e dessorção dificilmente percorrem o mesmo caminho. A segunda geralmente apresenta valores superiores de umidade de equilíbrio em relação a primeira, em uma dada atividade de água. A diferença entre esses tipos de isotermas é denominada histerese e pode ocorrer devido a impurezas na superfície, condensação capilar, mudanças na estrutura física do material e mudança de fase, entre outros fatores. Na Figura 4, pode-se observar esse comportamento.

Figura 4 – Isoterma de sorção de um produto alimentício típico, com histerese



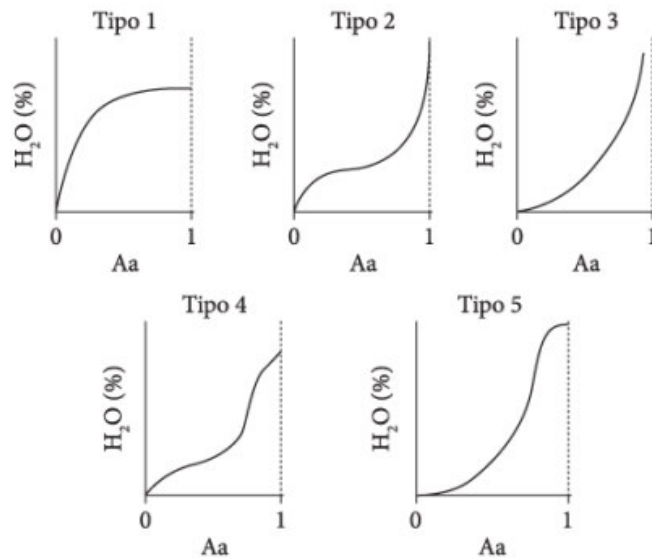
Fonte: Lemus (2011).

Conforme observado na Figura 4, uma isoterma é tipicamente dividida em três regiões: região A, caracterizada pela água fortemente ligada aos compostos polares e hidrofílicos do material, incluindo as chamadas águas estruturais e água da monocamada. Esta água não pode ser congelada, não está disponível para reações químicas e apresenta calor de vaporização muito superior ao da água pura. Na região B, a ligação entre as moléculas de água e o material é mais fraca do que na região A, e o calor de vaporização da água é levemente superior ao da água pura. A água dessa região é considerada de transição entre a água livre e a água ligada aos compostos orgânicos. Na região C, a água livre é mantida nos vazios entre os compostos ou fracamente ligada a eles (LEMUS, 2011).

Brunauer et al. (1940) realizaram a classificação das isotermas de acordo com a sua forma, estabelecendo assim cinco diferentes tipos, conforme pode ser observado na Figura 5. As isotermas que ocorrem com maior frequência em alimentos são do tipo 2 e 4 (BASU et al., 2006; BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009; MATHLOUTHI; ROGÉ, 2003)

sendo normalmente determinadas a partir do ajuste de pontos experimentais e modelos matemáticos conhecidos.

Figura 5 – Tipos de isotermas descritas por Brunauer



Fonte: Mathlouthi; Rogé, 2003.

3.5.1 Modelos matemáticos de isotermas de sorção

Uma vez que a atividade de água depende da composição dos alimentos e da interação dos diferentes constituintes com a água, não existe uma equação geral para isotermas de alimentos. Assim, a quantificação de isotermas é feito de maneira fácil, onde existem inúmeras equações empíricas que correlacionam os dados experimentais das isotermas de sorção de materiais biológicos. Com a finalidade de prever o comportamento das isotermas, vários autores propuseram modelos de ajuste de isotermas de sorção. Estes modelos são utilizados no conhecimento das características dos produtos. Uma vasta quantidade deles são modelos empíricos e serão apresentados a seguir (WELTI-CHANES; VERGARA, 1997).

3.5.1.1 Modelo de Langmuir

De maneira termodinâmica, o modelo é muito simplista, uma vez que considera a condição de equilíbrio aplicada a água livre, fornecendo assim a taxa de evaporação idêntica à taxa de condensação (LANGMUIR, 1918). Assumindo essa premissa, a Equação 2 foi proposta:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C.a_w}{1 + C.a_w} \quad (2)$$

No entanto, essa equação, não apresenta resultados satisfatórios para produtos alimentícios, uma vez que o calor de adsorção não é constante em toda a superfície. Nos alimentos, além de ocorrer uma alta interação entre as moléculas adsorvidas, a máxima quantidade de água adsorvida na superfície é maior que o valor de monocamada (BARBOSA; VEGA, 1996).

3.5.1.2 Modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller)

Neste modelo, os pesquisadores ampliam o conceito de Langmuir, levando em consideração a natureza química da umidade. Propõem então um modelo de camadas polimoleculares (n), conforme observado na Equação 3 (PARK; NOGUEIRA, 1992).

$$X = \frac{(X_m.C.a_w).[1 - (n+1).a_w^n + n.a_w^{n+1}]}{(1-a_w).[1 + (C-1).a_w - C.a_w^{n+1}]} \quad (3)$$

Há dois casos especiais importantes:

- quando $n = 1$, ela se reduz à equação de Langmuir;
- quando n tende a infinito, ela se reduz à equação de BET linearizada.

3.5.1.3 Modelo de BET Linearizado

O modelo de BET linearizado (BRUNAUER; EMMET; TELLER, 1938) se baseia na suposição de que a água se adsorve em forma de camadas; a primeira camada é fixada por adsorção sobre pontos uniformemente localizados e as camadas se fixam entre si mediante pontes de hidrogênio.

A equação geral da isoterma de BET, quando o número de camadas tende a um número infinito, pode ser escrita conforme a Equação 4:

$$\frac{a_w}{(1-a_w).X_c} = \frac{1}{X_m.C} + \frac{a_w(C-1)}{X_m.C} \quad (4)$$

3.5.1.4 Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer)

Guggenheim, Anderson e de Boer estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tripamétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos

alimentos até a atividade de água de 0,9 (VAN DEN BERG, 1984). A equação de GAB é escrita conforme a Equação 5:

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (5)$$

em que C e K são constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes, num dado sítio de sorção, representadas pelas Equações 6 e 7.

$$C = c \cdot \exp\left(\frac{H_m - H_n}{R_g \cdot T}\right) \quad (6)$$

$$K = k_G \cdot \exp\left(\frac{H_p - H_n}{R_g \cdot T}\right) \quad (7)$$

onde c e k_G são fatores entrópicos (constantes), H_m é a entalpia molar de sorção da monocamada, H_n é a entalpia molar de sorção da multicamada, H_p é a entalpia molar de evaporação da água líquida (BARBOSA; VEGA, 1996).

Quando $K = 1$, a equação de GAB reduz-se à equação de BET linearizada.

Park e Nogueira (1992) mostraram a conceituação do modelo de GAB, chegando a conclusão que por apresentar três parâmetros a serem estimados (X_m , C e K) e sendo uma equação polinomial de grau maior que 2, dependendo do valor numérico de K estimado, o modelo de GAB na sua forma original apresenta uma maior possibilidade de ajuste dos dados experimentais.

Heldman e Hartel (2000) afirmam que este modelo pode ser considerado como o que melhor se ajusta às isotermas de sorção dos produtos alimentícios, sendo um dos mais utilizados para tal fim.

3.5.1.5 Modelo de Chung & Pfof

Este modelo é baseado na premissa que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o conteúdo de umidade (CHUNG; PFOF, 1967). Pode ser apresentado de duas formas, conforme observado nas Equações 8 e 9:

$$\ln(a_w) = -\frac{A}{RT} \exp(-B.X) \quad (8)$$

$$X = A - B.\ln[(-T + C).\ln(a_w)] \quad (9)$$

3.5.1.6 Modelo de Halsey

Halsey (1948) desenvolveu um modelo para a condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície, representado pela Equação 10:

$$a_w = \exp\left(\frac{-A}{X^B}\right) \quad (10)$$

3.5.1.7 Modelo de Oswin

O modelo é baseado na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. Apresenta algumas vantagens sobre os modelos cinéticos de BET e GAB, pois inclui apenas duas constantes que são fáceis de serem linearizadas (CHINNAN; BEAUCHAT, 1985). É um modelo empírico, definido pela Equação 11:

$$a_w = A.\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^B \quad (11)$$

3.5.1.8 Modelo de Henderson

O modelo de Henderson (1952) é um dos mais empregados e descreve bem o comportamento de alimentos com uma ampla faixa de atividade de água (0,10 a 0,75), como grãos, cereais e frutas. Ela pode ser apresentada de duas formas: a forma tradicional (Equação 12) e a forma modificada (Equação 13).

$$1 - a_w = \exp[-(K.X^n)] \quad (12)$$

$$1 - a_w = \exp[-(k.T.X^n)] \quad (13)$$

3.5.1.9 Modelo de Caurie

Criado em 1970, o modelo é capaz de expressar o estado da água em alimentos e estabelecer o valor da monocamada. É principalmente aplicável a alimentos contendo açúcar e/ou gordura. É definido pela Equação 14 a seguir:

$$X = \exp[A + B.a_w] \quad (14)$$

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Para a formulação do sistema espumante foram utilizados os seguintes materiais: amido de milho (Maizena, São Paulo, Brasil), albumina de ovo em pó (CPovos, Mogi das Cruzes, Brasil) e maltodextrina (Body Nutry, São João de Boa Vista, São Paulo, Brasil).

A polpa *in natura* de cajarana (*Spondias dulcis* Parkinson) foi adquirida na CEASA-MA - Central de Abastecimento S.A. do Maranhão, localizada na cidade de São Luís. Após a aquisição, a polpa foi armazenada em freezer até o momento da sua utilização nas análises.

4.2 Preparação das amostras

Com o uso de uma balança semi-analítica (Modelo UX220H, Shimadzu, Japão), pesou-se 20g de albumina, 10g de maltodextrina e 10g de amido para formulação do sistema espumante. 75mL de água destilada foi adicionada a albumina e misturada com auxílio de um liquidificador de cozinha (Modelo Chrome 4655, Oster, USA), conforme mostrado na Figura 6, na velocidade máxima de rotação por um tempo médio de 4 minutos, até se obter uma mistura consistente. Após receber a adição de maltodextrina e amido, o sistema foi novamente misturado por 3 minutos, até sua estabilização. Em seguida, adicionou-se uma quantidade de 28,75g de polpa de cajarana para que se alcançasse uma proporção equivalente a 20% polpa de cajarana e 80% sistema espumante. Essa formulação foi a que apresentou a melhor estabilidade em estudos prévios, em que foram testadas diferentes proporções de polpa de cajarana: sistema espumante (20:80; 40:60 e 60:40% p/p).

Figura 6 – Liquidificador Osterizer Clássico Oster Chrome 4655



Fonte: www.leroymerlin.com.br (acesso em: 02/12/2019)

4.3 Secagem das amostras

Realizou-se a secagem da amostra em um secador de bandejas com circulação de ar forçado (modelo PE14, Pardal, Brasil), conforme mostrado na Figura 7, por 18h à temperatura de 60 °C para determinar-se a umidade da amostra. Na Figura 8 pode-se observar o antes e depois da amostra inserida no secador.

Figura 7 – Secador de bandejas com circulação de ar forçado modelo PE 14



Fonte: www.pardal.com.br/desidratador-pe-14-analogico (acesso em: 02/12/2019)

Figura 8 – Amostra do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana antes da secagem e após secagem



Fonte: Próprio autor (2019).

4.4 Determinação da umidade da amostra

Para determinação do teor de umidade utilizou-se o método de estufa a 105 °C por 12h, conforme descrito por Brasil (2009). Empregou-se a Equação 14 para a determinação do conteúdo de umidade em base úmida do material.

$$W_{b.u} (\%) = 100 * \left(\frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida}} \right) \quad (14)$$

onde: $W_{b.u}$ é o teor de umidade em base úmida (%), $m_{úmida}$ é a massa da amostra úmida e m_{seca} é a massa da amostra após a secagem.

4.5 Isotermas de dessorção

Para construção das isotermas de dessorção, pesou-se 2g de amostra e adicionou-se em um recipiente cilíndrico de vidro hermeticamente fechado. Em cada recipiente foram adicionados 200 mL de solução de ácido sulfúrico, para manter a umidade relativa do ar constante no recipiente.

Os recipientes foram colocados em estufas incubadoras B.O.D. (modelo SP-500, SPLabor, Brasil) com temperatura controlada, conforme observado na Figura 9. Os valores de umidade foram determinados em triplicata, para cada temperatura (30, 45 e 60 °C) nos níveis de atividade de água (obtidos através de concentrações de ácido sulfúrico de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 %).

Figura 9 – Estufa incubadora B.O.D. modelo SP-500



Fonte: Próprio autor (2019).

Para a medição da umidade, utilizou-se o método gravimétrico, em que as amostras foram pesadas durante 5 dias utilizando uma balança analítica com precisão de 0,001g, com o objetivo de verificar se haviam alcançado o equilíbrio higroscópico, ou seja, se ocorreu variação da massa entre as pesagens. O método estático, no qual temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que o conteúdo de umidade da amostra alcance o valor de equilíbrio, possui as vantagens de possibilitar condições termodinâmicas constantes com maior facilidade e permitir o uso de soluções ácidas ou soluções salinas saturadas (MOREIRA, 2000).

4.6 Modelos Matemáticos

Os dados experimentais foram ajustados pelos modelos matemáticos teóricos e empíricos utilizando o software computacional MatLab ® R2016a (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA). Foram utilizadas as funções “*nlparci*” e “*nlinfit*” considerando a alternativa “robust” de análise. A função “*nlinfit*” utiliza o algoritmo Gauss-Newton com modificações de Levenberg-Marquardt para estimar de maneira iterativa os valores das respostas e recalculando o ajuste com base nos mínimos quadrados para um modelo não linear, enquanto a função “*nlparci*” estima os intervalos de confiança dos parâmetros do ajuste para $\alpha = 95\%$ (VILLA-VÉLEZ, 2015). A programação utilizada encontra-se no Apêndice A.

Quando não foram usados modelos pré-estabelecidos, sejam teóricos ou empíricos, foi usado o método de regressão linear de múltiplas variáveis, também conhecido como “stepwise regression”, nome em inglês, através da função “stepwisefit”, usando a melhor combinação dos fatores com base na adição ou exclusão de termos para estabelecer um modelo, sendo avaliados a partir de um teste de significância – F ($p < 0,05$) (CEVIK, 2007). Assim, o modelo estabelecido pelo método de regressão linear de múltiplas variáveis, compreende o conjunto de indicadores que têm efeito importante sobre as variáveis dependentes e que melhor explica a resposta, de acordo com as interações que devem ser consideradas (CHEN et al., 2013; GOODENOUGH; HART; STAFFORD, 2012). A programação para esse modelo pode ser encontrada no Apêndice B.

4.7 Estimativa dos parâmetros e análise estatística

A modelagem matemática foi realizada com o auxílio do software computacional MatLab ® R2016a (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA). O coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e o erro médio relativo (MRE), apresentado na Equação 15, foram usados para validar o ajuste do modelo.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i} \quad (15)$$

Segundo Downing (1998) e Triola (1999), o coeficiente de determinação múltiplo ajustado (R^2) é a medida do grau de ajustamento da equação de regressão múltipla aos dados amostrais, com valores variando de 0 a 1; sendo que para um ajuste perfeito ter-se-ia o valor 1. Serve como uma medida de aderência da equação de regressão aos dados amostrais.

Já o parâmetro estatístico R^2_{adj} , conhecido como a variação explicada, ajusta o coeficiente de determinação baseado no número de parâmetros do modelo, sendo um critério que define o sucesso do modelo ao mesmo tempo em que avalia a variação dos dados experimentais. Tem importante utilidade quando se compara modelos com um número diferente de coeficientes embutidos (VILLA-VÉLEZ, 2015).

O parâmetro estatístico MRE é um critério que avalia a precisão das estimativas. Um modelo com um erro menor que 10% é considerado como um modelo com boa precisão (CASTELL-PALOU et al., 2012), enquanto que um modelo com um erro entre 10% e 15% pode ser considerado aceitável (SABLANI; BAIK; MARCOTTE, 2002).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Isotermas de dessorção

Inicialmente, foram obtidos os resultados de umidade da amostra em base úmida, conforme observado na Tabela 1, após uma secagem de 24 horas em temperatura de 60 °C. A média da umidade em base úmida foi de 52,26% e a umidade em base seca de 47,74%.

Tabela 1 – Dados referentes a secagem à temperatura de 60 °C do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana

Amostra	Bandeja vazia (g)	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	W_{bu} (%)
1	0,366	2,492	1,378	52,399
2	0,378	2,464	1,363	52,780
3	0,389	2,458	1,390	51,619

Fonte: Próprio autor (2019).

Utilizando-se o valor da umidade em base seca da amostra, determinou-se a umidade de equilíbrio em base seca para as amostras submetidas às temperaturas de 30, 45 e 60 °C, conforme observado na Tabela 2. Para as temperaturas de 30 e 45 °C, o tempo para que as amostras entrassem em equilíbrio higroscópico, ou seja, variação percentual inferior a 5%, foi de 5 dias, enquanto que para a temperatura de 60 °C foi de 3 dias.

Os detalhes dos experimentos de dessorção podem ser melhor observados nos Apêndices C, D e E.

Tabela 2 – Umidade experimental do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana

[H ₂ SO ₄] (%)	T = 30 °C		T = 45 °C		T = 60 °C	
	a_w	X (kg/kg, b.s)	a_w	X (kg/kg, b.s)	a_w	X (kg/kg, b.s)
30	0,0000	2,1843	0,0000	2,2968	0,0000	2,6853
40	0,0470	2,2339	0,0544	2,2577	0,0621	2,6705
50	0,1677	2,1983	0,1833	2,2144	0,1986	2,5806
60	0,3574	2,1571	0,3770	2,1822	0,3956	2,5426
70	0,5711	2,0279	0,5848	2,2542	0,5986	2,2473
80	0,7549	2,0880	0,7624	2,0649	0,7691	2,4070

Fonte: Próprio autor (2019).

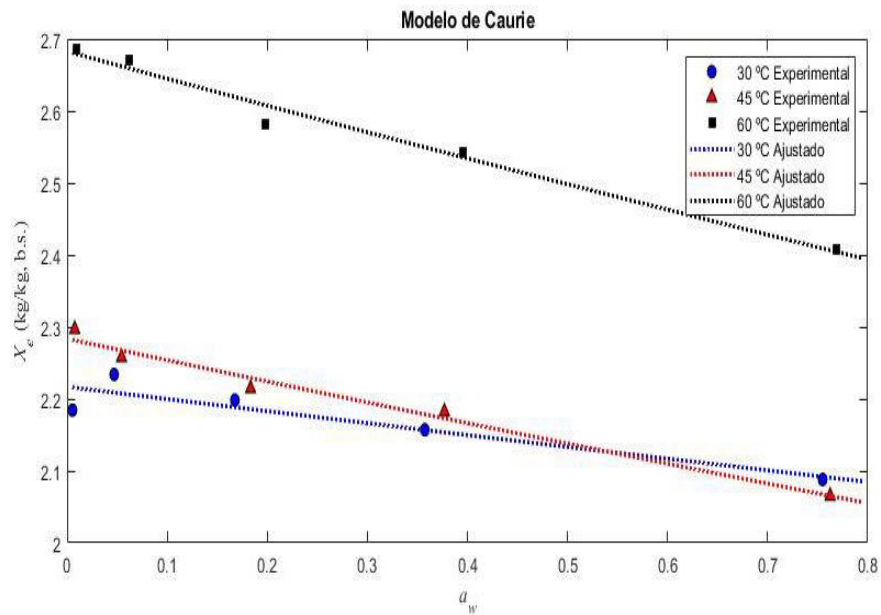
A Tabela 3 mostra a tendência do material em diminuir a umidade conforme o aumento da atividade de água do meio em que se encontra. No entanto, não é esse o comportamento observado na literatura quanto as isotermas de dessorção, uma vez que a umidade deve aumentar conforme o aumento da atividade de água.

5.2 Modelagem matemática

5.2.1 Modelos teóricos e empíricos

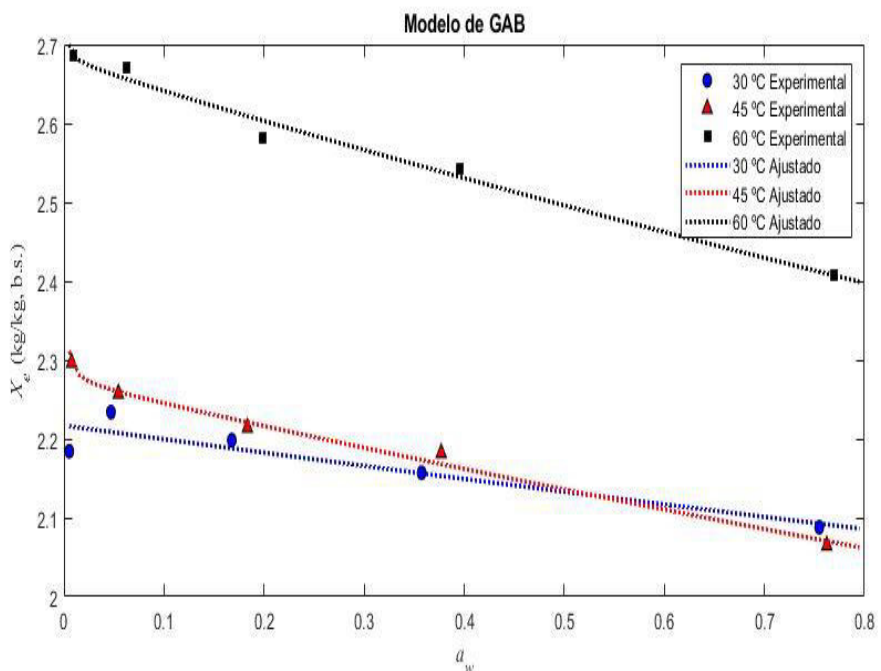
Foram simulados os modelos matemáticos para as três temperaturas distintas e plotou-se os gráficos referentes aos melhores modelos, como pode ser observado nas Figuras 10 a 12. Os parâmetros de ajustes do modelo, conforme observado na Tabela 3 e parâmetros estatísticos, encontrados na Tabela 4.

Figura 10 – Modelo simulado de Caurie



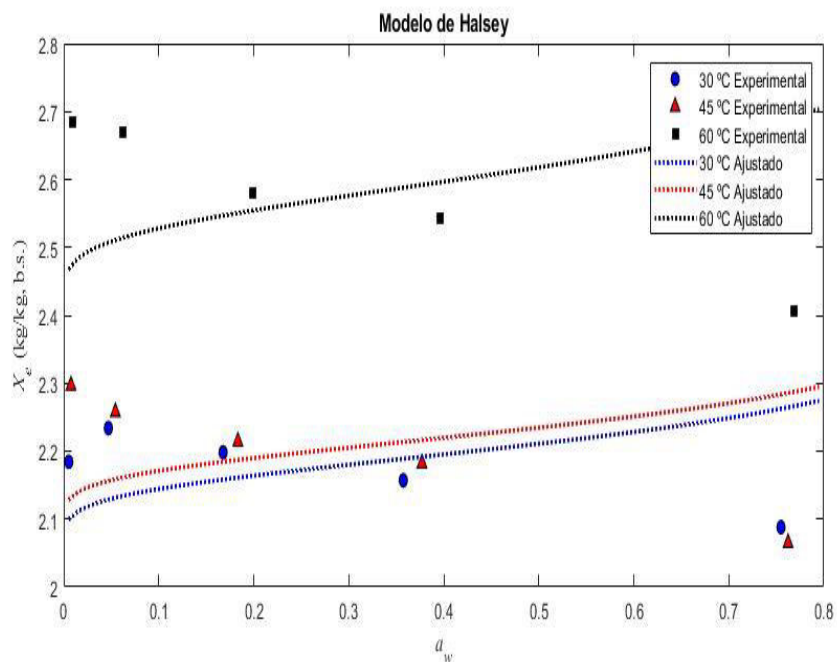
Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 11 – Modelo simulado de GAB



Fonte: Próprio autor (2019).

Figura 12 – Modelo simulado de Halsey



Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes dos modelos obtidos pelo software

Modelos matemáticos	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		30	45	60
GAB	X_m	2,217	2,272	2,679
	C_g	$4,341 \times 10^{11}$	88550	$1,636 \times 10^5$
	K_g	-0,079	-0,128	-0,147
BET	X_m	0,842	0,820	0,929
	C_b	$4,522 \times 10^9$	$6,440 \times 10^{10}$	$1,559 \times 10^{10}$
Langmuir	X_m	2,172	2,203	2,577
	C	$2,185 \times 10^9$	$2,567 \times 10^{10}$	$1,454 \times 10^9$
Henderson	A	38,747	39,664	31,755
	B	$1,394 \times 10^{14}$	$4,247 \times 10^{15}$	$1,845 \times 10^{14}$
Iglesias-Chirife	A	2,202	2,254	2,641
	B	-0,038	-0,061	-0,074
Halsey	A	$2,244 \times 10^{13}$	$2,307 \times 10^{14}$	$1,580 \times 10^{14}$
	B	39,209	41,587	34,353
Caurie	A	0,926	0,877	0,867
	B	-0,279	-0,269	-0,225
Oswin	A	2,143	2,140	2,501
	B	-0,007	-0,017	-0,018
Chung & Pfof	A	2,134	2,109	2,459
	B	-0,017	-0,044	-0,058

Fonte: Próprio autor (2019).

Tabela 4 – Parâmetros estatísticos dos diversos modelos matemáticos de isotermas de dessorção à diferentes temperaturas

Modelos matemáticos	$T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	R^2_{Adj}	$MRE\text{ }(\%)$	R^2_{Adj}	$MRE\text{ }(\%)$	R^2_{Adj}	$MRE\text{ }(\%)$
GAB	0,705	0,661	0,982	0,267	0,967	0,379
BET	0,773	55,890	0,837	57,420	0,799	57,952
Langmuir	0,260	1,846	0,248	2,931	0,192	3,217
Henderson	0,276	5,775	0,834	6,538	0,822	7,597
Halsey	0,654	4,044	0,995	5,007	0,977	5,723
IgleChi	0,773	0,752	0,837	1,070	0,799	1,414
Caurie	0,806	0,645	0,973	0,442	0,974	0,421
Oswin	0,332	1,454	0,876	1,063	0,857	1,208
Chung Pfof	0,156	1,635	0,739	1,515	0,721	1,710

Fonte: Próprio autor (2019).

Utilizando a combinação dos parâmetros estatísticos R^2_{Adj} e $MRE(\%)$, tem-se que para a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, nenhum modelo matemático conseguiu ajustar adequadamente. Para as temperaturas de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, os modelos matemáticos de GAB, Halsey e Caurie conseguiram representar de maneira adequada os dados experimentais, com R^2_{Adj} superiores a 0,963 e MRE inferiores a 5,723%.

No entanto, ao serem analisadas graficamente as isotermas de dessorção das Figuras 10 a 12, pode notar-se que nenhuma delas segue o padrão gráfico descrito na literatura, ou seja, o X e o a_w são diretamente proporcionais e assim, aumentam ou diminuem simultaneamente. Nas isotermas de dessorção do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana, ocorreu uma relação inversa dessas duas variáveis. Alguns dos motivos para ocorrência desse fenômeno são: desnaturação da proteína em meio ácido e instabilidade do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana, vindo a ocorrer um colapso desse sistema. Logo, os parâmetros calculados (X_m , C_g , K_g , C_b , A , B e C) não representam de maneira eficiente os modelos.

5.2.2 Modelo não convencional

Na tentativa de modelar matematicamente o processo de dessorção que ocorreu no sistema espumante adicionado de polpa de cajarana, utilizou-se a regressão de múltiplas variáveis “stepwise”, que consiste em um modelo matemático capaz de mostrar o grau de correlação da variável dependente (no caso do experimento, o X) com as variáveis independentes (T e a_w) conforme dados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficientes e aceitação da variável conforme o valor-p mínimo da regressão de múltiplas variáveis “stepwise”

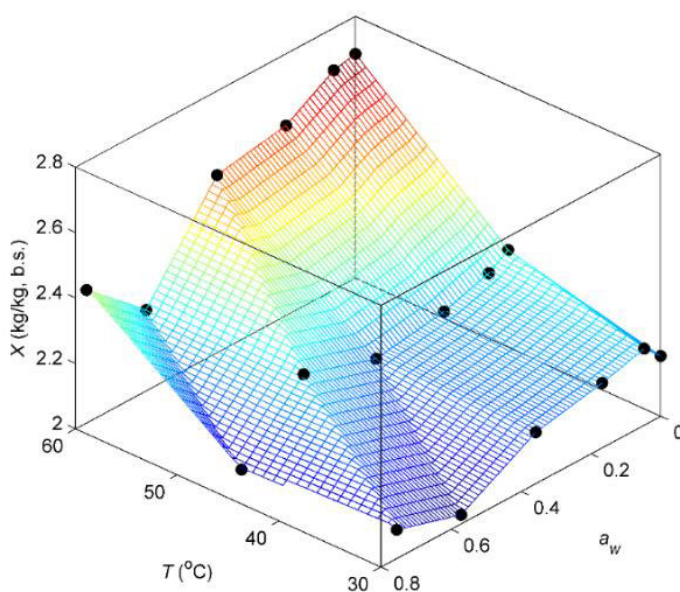
Coeficientes	Valor coeficiente	valor-p
Intercepto	2,872	Não aplica
T	$-3,986 \times 10^{-2}$	$2,204 \times 10^{-2}$
a_w	$1,416 \times 10^{-2}$	$9,576 \times 10^{-1}$
T^2	$5,930 \times 10^{-4}$	$3,824 \times 10^{-3}$
a_w^2	$2,663 \times 10^{-1}$	$2,756 \times 10^{-1}$
$T \times a_w$	$-6,450 \times 10^{-3}$	$4,789 \times 10^{-4}$
$T^2 \times a_w$	$-2,469 \times 10^{-5}$	$8,591 \times 10^{-1}$
$a_w^2 \times T$	$1,301 \times 10^{-2}$	$5,191 \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor (2019).

Ao analisar os parâmetros estatísticos, tem-se que para o sistema estudado, utilizando um valor-p de referência inferior a 0,05, que as variáveis estatisticamente significativas desse sistema são: T , T^2 e $T.a_w$. Assim, o modelo matemático descrito na Equação 16 representa de forma eficiente a dessorção no sistema, uma vez que possui $R^2 = 0,987$, $R^2_{adj} = 0,903$ e $MRE = 1,895\%$.

$$X = 2,872 - 3,986 \times 10^{-2}T + 1,416 \times 10^{-2}a_w + 5,930 \times 10^{-4}T^2 + 2,663 \times 10^{-1}a_w^2 - 6,450 \times 10^{-3}T \times a_w - 2,469 \times 10^{-5}T^2 \times a_w + 1,301 \times 10^{-2}a_w^2 \times T \quad (16)$$

Figura 13 – Gráfico 3D da umidade, temperatura e atividade de água para o sistema espumante adicionado de polpa de cajarana



Fonte: Próprio autor (2019).

Pode-se observar que a malha passa de maneira eficiente pelos pontos referentes a atividade de água e umidade para as temperaturas de 30, 45 e 60 °C.

Os resultados estatísticos podem ser considerados aceitáveis para a umidade comparado com o método de modelagem com modelos típicos (DAGNINO et al., 2013; HAN et al., 2011), sendo que os resultados do modelo correspondente são representativos o suficiente para as variáveis estudadas. Além disso, o uso de parâmetros com coeficientes na ordem superior a dois para construir os modelos interativos leva ao bom desempenho estatístico, sem aumentar o número de termos drasticamente, evitando resultados superestimados (KUMAR; MURTHY, 2013; NASSAR; CHOU, 1991).

6 CONCLUSÃO

Os conteúdos de umidade do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana foram determinados à 30, 45 e 60 °C, para o intervalo de atividade de água de 0 a 0,7691.

Os modelos matemáticos, teóricos e empíricos foram utilizados na simulação das isotermas de sorção. Foi observada uma tendência de redução de umidade, ou seja, o sistema perde água para o meio, configurando assim uma isoterma de dessorção. Para a temperatura de 30 °C, nenhum modelo matemático conseguiu representar de maneira eficiente a dessorção. Já para as temperaturas de 45 e 60 °C, os modelos de GAB, Halsey e Caurie conseguiram representar de maneira satisfatória. A confirmação desses resultados se deram pelas análises de R^2 e MRE . No entanto, o formato das isotermas para essas duas temperaturas não se enquadraram com o esperado na literatura (queda de umidade com queda da atividade de água. No experimento com o sistema espumante adicionado de polpa de cajarana, ocorreu o oposto. Os possíveis motivos para a singularidade dessa dessorção são: desnaturação da proteína em meio ácido e instabilidade do sistema.

Com a finalidade de modelar o processo de dessorção, utilizou-se a regressão multivariável “stepwise”, a fim de verificar as variáveis independentes que estão envolvidas no processo de equilíbrio de umidade, com um valor-p inferior a 5%. As variáveis independentes desse processo são T , T^2 e $T.a_w$. Esse modelo matemático representou de maneira eficiente o processo, uma vez que a malha da superfície de resposta conseguiu ajustar os pontos experimentais, gerando $R^2 = 0,987$, $R^2_{Adj} = 0,903$ e $MRE = 0,799\%$.

REFERÊNCIAS

ABRAMOVIC, H.; KLOFUTAR, C. **Water adsorption isotherms of some gellan gum samples.** J.Food Eng. 77, 514-520. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.06.064. 2006.

AL-KHATIB, G.; DUGGAL, M.; TOUMBA, K. **An evaluation of the acidogenic potential of maltodextrins *in vivo*.** Journal of Dentistry, Exeter, v. 29, no. 6, p. 409-414, Aug. 2001.

AMER, M.I.; RUBIOLO, A.C. **Influência del proceso de congelación em lavariación de la vitamina C durante el almacenamiento de frutillas congeladas.** In: Congreso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos. Bahía Blanca - Argentina. Anais, 1998.

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. & VEGA-MERCADO, H., **Dehydration of Foods.** Chapman & Hall, 330p., 1996.

BASU, S.; SHIVHARE, U.S.; MUJUMDAR, A. S. **Models for Sorption Isotherms of Foods: A review.** Dry. Technol. 24, 917 – 930. doi: 10.1080/07373930600775979.

BLAHOVEC, J.; YANNIOTS, S.; **Modified classification of sorption isotherms.** J.Food Eng. 91, 72-77. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.08.007. 2009.

BRUNAUER, S., EMMET, T.H., TELLER, F. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** In: G. Am. Chem. Soc., [s.n.], v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. **On a theory of the van der Waals adsorption of gases.** J. Am. Chem. Soc. 62, 1723-1732. doi: 10.1021/ja01864a025. 1940.

CARROLL, E. J.; KANEKO, J. J. **The clinical significance of serum protein fractionation by electrophoresis.** The California Veterinarian, v. 21, n. 1, p. 22-35, 1967

CHINNAN, M.S., BEAUCHAT, L.R. **Sorption isotherms of whole cowpeas and flours.** In: Lebensm - Wiss u. Tech., [s.n.], v. 18, p. 83-88, 1985.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio.** Lavras: ESAL/FAEPE, 2005. 735p.

CLAUDE, J.; UBBINK, J. **Thermal degradation of carbohydrate polymers in amorphous states: A physical study including colorimetry**. Food Chemistry, v. 96, p. 402-410, 2006.

CUNHA, L. de S. D.; MARTINS, C. T. de V. D.; SILVA, N. B. G. da; SILVA, T. A. da; KIILL, L. H. P.; ARAUJO, F. P. de. **Biologia floral do cajamanga (*Spondias cytherea* Sonn - Anacardiaceae) em área da Embrapa Semiárido, Petrolina-PE**. In: REUNIÃO NORDESTINA DE BOTÂNICA, 33., 2010, Aracaju. Flora nordestina: diversidade, conhecimento e conservação. Aracaju: SBB: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2010.

CYNTHIA, D. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água**. São Paulo, 2000.

DABROWSKI, A. **Adsorption – theory to practice**, *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, p. 135-224, 2001.

DAGNINO, E. P.; CHAMORRO, E. R.; ROMANO, S. D.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Optimization of the pretreatment of prosopis nigra sawdust for the production of fermentable sugars. **Bioresources**, Raleigh, v. 8, n. 1, p. 499-514, 2013.

DECAGON. **Water Activity Meter Operator ' s Manual Version 5 for AquaLab models Series 3 and 3TE**. 2007.

FILHO, G. M. R. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2012.

FOGAÇA, J.R.V. **Espuma – Um Tipo de Dispersão Coloidal**; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/quimica/espuma-um-tipo-dispersao-coloidal.htm>. Acesso em 02 de dezembro de 2019.

FOGLER, H.Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3 ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982. 670p.

FANG, Y.; JIANG, F. **Mechanism of lowering water activity of konjac glucomannan and its derivatives**. Food Hydrocoll. 26, 383-388. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.018. 2012.

FRANQUIN, S.; MARCELIN, O.; AURORE, G.; REYNES, M.; BRILLQUET, J.M. **Physicochemical characterisation of the mature-green Golden apple (*Spondias cytherea* Sonnerat)**. Fruits, v.60, p.203-210, 2005

HALSEY, G. **Physical adsorption on uniform surfaces**. In: The Journal of Chemical Physics. [s.n.], 1948. v. 16, n. 10, p. 931-937.

HAN, M.; CHOI, G.-W.; KIM, Y.; KOO, B.-C. Bioethanol production by miscanthus as a lignocellulosic biomass: focus on high efficiency conversion to glucose and ethanol. **Bioresources**, Raleigh, v. 6, n. 2, p. 1939-1953, 2011.

HELDMAN, D. R.; HARTEL, R.W. **Principles of Food Processing**. Chapman & Hall, p. 1-218, 2000.

HENDERSON, S.M. **A basic concept of equilibrium moisture**. Agr. Eng., St. Joseph, Michigan, v. 33, n.1 , p. 29-32, 1952.

JANICK, J.; PAULL, R.E. **The Encyclopedia of Fruit e Nuts**. London: British Library, UK, 2008, p. 29-31, 180 p.

JARDIM, D. C. P. **Medidas de atividade de água**. I Seminário sobre Atividade de Água em Alimentos. Anais..., 1987. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos.

KAREL, M.; LUND, D. B. **Physical Principles of Food Preservation**. CRC Press, 2003.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S. **Advanced drying technologies**. 2 ed. New York: CRC Press, 2009. 438 p.

KUMAR, D.; MURTHY, G. S. Stochastic molecular model of enzymatic hydrolysis of cellulose for ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, London, v. 6:63, p. 1-20, 2013.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases in a plane surfaces of glass, mica and platinum**. In: J.Am. Chem. Soc., [s.n.], v.46, p.1361-1403. 1918.

LANGRISH, T.; CHAN, W. C.; KOTA, K. **Comparison of maltodextrin and skim milk wall deposition rates in a pilot-scale spray dryer**. Powder Technology, v. 179, n. 1-2, p. 84-89, 2007.

LEMUS, R. M. **Models of sorption isotherms for food: uses and limitations**. Vitae, v. 18, n. 3, p. 325-334, 2011.

LIMA, E. Q.; OLIVEIRA, E. ; LIMA, F. S. ; FERNANDES NETO, J. T. **Caracterização Físico-Química e Bromatológica da Polpa de Spondias sp (Cajarana)**. Biofar: Revista de Biologia e Farmácia, v. 07, p. 44-56, 2012.

MAKAWY, M. M.; EL-SAYD, N. I. **Comparison of Methods for Determination of Moisture in Food 1**. Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, v. 6, n. 6, p. 906–911, 2010.

MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 61-71, 2003.

MOREIRA, R.F.P.M; JOSÉ, H.J.; SOARES, J.L. **Isotermas de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado**. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de Trabalhos Apresentados, Leonel T. Pinto (editor), pp. 85-91, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

NASSAR, R.; CHOU, S. T. Stochastic analysis of stepwise cellulose degradation. **Chemical Engineering Science**, Brisbane, v. 46, n. 7, p. 1651-1657, 1991.

OLIVEIRA, K. H.; SOUZA, J. A. R.; MONTEIRO, A. R. **Caracterização reológica de sorvetes**. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 28, n. 3, p. 592-598, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612008000300014>.

PAGLARINI, C. D. S. et al. **Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga**. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental, 2013.

PARK, K. J. et al. **Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*pyrus* sp.) com e sem desidratação osmótica**. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 21, p. 73-77, 2001.

PARK, K.J., NOGUEIRA, R.I. **Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos**. In: Engenharia Rural, Piracicaba: ESALQ/USP, 1992. v. 3, n. 1, p.81-86.

PFOST, H. B.; MAURER, S. G.; CHUNG, D. S.; MILLIKEN, G. **Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains**. St. Joseph : ASAE, 1976. 11 p. (Paper, 76-3520).

PRINCEN, H. M. **Rheology of foams and highly concentrated emulsions**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 91, n. 1, p. 160-175, 1983.

RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**. 2 ed. ed.Nova York: CRC Press, 2009.

RAHMAN, S. **Handbook of Food Preservation**. Nova York: CRC Press, 2007.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. **Applying state diagrams to food processing and development**. Food Technology, v. 145, p. 66-71, 1991.

ROSA, G.S.; MORAES, M. ; PINTO,L. **Moisture sorption properties of chitosan**. LWT – Food Sci. Technol. 43, 415-420. doi: 10.1016/j.lwt.2009.09.003. 2010.

SANDULACHI, E. **Water Activity Concept and Its Role In Food Preservation**. Meridian Engineering, v. 4, p. 40–48, 2012.

SGARBIERI, V.C. **Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite**. Revista de Nutrição, V.17, n.4, p. 397-409, 2004.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chemistry**, v.81, n.219-231, 2003.

THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. Starch Modifications. In: **Eagan press handbook series: Starches**. Minnessota: Eagan Press, 1997. Chap. 4, p. 31-48.

VARNAM, Allan H.; SUTHERLAND, Jane P. **Milk and milk products. Technology, chemistry and microbiology**. London: Chapman & Hall, 1994. 451p.

VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H. A.; TELIS-ROMERO, J. **The effect of power-ultrasound on the pretreatment of acidified aqueous solutions of banana flower-stalk: Structural, chemical and statistical analysis**. Industrial Crops and Products, v. 66, p. 52-61, 2015.

WALTER, Melissa; SILVA, Leila Picolli da; EMANUELLI, Tatiana. **Amido resistente: características físico-químicas, propriedades fisiológicas e metodologias de quantificação**. *Cienc. Rural* [online]. 2005, vol.35, n.4, pp.974-980. ISSN 0103-8478. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782005000400041>.

WELTI-CHANES, J.; VERGARA, B.F. **Actividad de agua. Concepto y aplicación en alimentos con alto contenido de humedad.** In J.M. Aguilera (Ed.) Temas en Tecnología de Alimentos. México. 1997.

WIEDERHOLD, P. R. **Water Vapor Measurement: Methods and Instrumentation.** CRC Press, 1997.

APÊNDICE A – PROGRAMAÇÃO DO SOFTWARE MATLAB PARA SIMULAÇÃO E AJUSTE DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE ISOTERMAS DE DESSORÇÃO

```

function Xec=Modelos(beta,Datos)
global model
if strcmp(model,'GAB')==1,
    aw=Datos(:,1);
    Xm=beta(1);
    CG=beta(2);
    KG=beta(3);
    Xec=Xm.*CG.*KG.*aw./((1-KG.*aw).*(1+(CG-1).*KG.*aw));
elseif strcmp(model,'BET')==1,
    aw=Datos(:,1);
    Xm=beta(1);
    CB=beta(2);
    Xec=Xm.*CB.*aw./((1-aw).*(1+(CB-1).*aw));
elseif strcmp(model,'LANGMUIR')==1,
    aw=Datos(:,1);
    Xm=beta(1);
    C=beta(2);
    Xec=Xm.*C.*aw./(1+(C.*aw));
elseif strcmp(model,'Henderson')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=(-log(1-aw)./B).^(1/A);
elseif strcmp(model,'Halsey')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=(-A./log(aw)).^(1./B);
elseif strcmp(model,'IgleChi')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=A+B.*(aw./(1-aw));
elseif strcmp(model,'Caurie')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=exp(aw.*log(A)-(1./(4.5.*B)));
elseif strcmp(model,'Oswin')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=A.*(aw./(1-aw)).^(B);
elseif strcmp(model,'ChungPfof')==1,
    aw=Datos(:,1);
    A=beta(1);
    B=beta(2);
    Xec=A+(log(aw).*B);
end;

```



```

function modelagem_isotermas

format short g, format compact, warning ('off'), clc, clear all, close all;

global model
model='ChungPfofost';

                                % GAB...
                                % BET...
                                % LANGMUIR...
                                % Henderson...
                                % Halsey...
                                % IgleChi...
                                % Caurie...
                                % Oswin...
                                % ChungPfofost...

amostra='Cajarana';
eval(['load(''Dados_' amostra '.mat'')']);

%=====
%                               DISCRIMINANDO OS VALORES DE X0 E XE
%=====
Xe=Xe;
aw=aw;
T=T;
% Xe30=Xe(1:7,:);
% Xe45=Xe(8:14,:);
% Xe60=Xe(15:21,:);
% aw30=aw(1:7,:);
% aw45=aw(8:14,:);
% aw60=aw(15:21,:);
% T30=T(1:7,:);
% T45=T(8:14,:);
% T60=T(15:21,:);
Xe30=Xe(1:5,:);
Xe45=Xe(6:10,:);
Xe60=Xe(11:15,:);
aw30=aw(1:5,:);
aw45=aw(6:10,:);
aw60=aw(11:15,:);
T30=T(1:5,:);
T45=T(6:10,:);
T60=T(11:15,:);

for T=30;
    if strcmp(model,'GAB')
        beta0 =[1.34    1.034    0.0034];
    elseif strcmp(model,'BET')
        beta0 =[1.6     842.712];
    elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
        beta0 =[203.79    0.024649];
    elseif strcmp(model,'Henderson')
        beta0 =[7.9601    4.618e-04];
    elseif strcmp(model,'Halsey')
        beta0 =[24.3     0.07];

```

```

elseif strcmp(model,'IgleChi')
beta0 =[0.124  2.235];
elseif strcmp(model,'Caurie')
beta0 =[4.9543      -4.5064];
elseif strcmp(model,'Oswin')
%beta0 =[4.357      0.99379]; %PolpaCoco
beta0 =[45.357      0.099379]; %Espumante
elseif strcmp(model,'ChungPfost')
beta0 =[4.9543      0.5064];
end
fprintf([model ' *****\n'])
%=====
%      FUNÇÕES DE MATLAB EMPREGADAS NA SIMULAÇÃO E MODELAGEM
%=====
beta30=nlinfit(aw30,Xe30,'Modelos',beta0);
%[beta40,resid,J,sigma]=
nlinfit(t40,x40,'dryingmodels',beta0);%statset('Robust','off','WgtFun','log
istic','TolFun',1e-3,'TolX',1e-3,'Display','off','MaxIter',1e3));
%beta40,alpha=0.05;ci =
nlparci(beta40,resid,'covar',sigma,'alpha',alpha);
Xec=Modelos(beta30,aw30);beta30,
Xec30=Xec;
resid30=Xe30-Xec30;
%=====
% PARÂMETROS ESTATÍSTICOS
%=====
R30=min(min(corrcoef(Xe30,Xec30).^2));
ndata=length(Xe30);
if strcmp(model,'GAB')
nparam=3;
elseif strcmp(model,'BET')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Henderson')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Halsey')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'IgleChi')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Caurie')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Oswin')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'ChungPfost')
nparam=2;
end
R2adj30=1-(1-R30)*(ndata-1)/(ndata-nparam)
MRE30=100*sum(abs(Xe30-Xec30)./Xe30)./length(Xe30)
RMSE30=sqrt(mean(Xe30-Xec30).^2)
MSE30=sum(abs(Xe30-Xec30))/ndata
end;

for T=45;
if strcmp(model,'GAB')
beta0 =[1.34  1.034  0.0034];
elseif strcmp(model,'BET')
beta0 =[1.6  849.712];
elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
beta0 =[203.79      0.024649];
elseif strcmp(model,'Henderson')

```

```

beta0 =[7.9601    4.618e-04];
elseif strcmp(model,'Halsey')
beta0 =[24.3    0.07];
elseif strcmp(model,'IgleChi')
beta0 =[0.124    2.235];
elseif strcmp(model,'Caurie')
beta0 =[8.12167    -1.0678];
elseif strcmp(model,'Oswin')
%beta0 =[4.357    0.99379];
beta0 =[45.357    0.099379]; %Espumante
elseif strcmp(model,'ChungPfof')
beta0 =[4.9543    0.5064];
end
fprintf([model ' *****\n'])
%=====
%      FUNÇÕES DE MATLAB EMPREGADAS NA SIMULAÇÃO E MODELAGEM
%=====
beta45=nlinfit(aw45,Xe45,'Modelos',beta0);
% [beta56,resid,J,sigma]=
nlinfit(t50,x50,'modelos',beta0,statset('Robust','off','WgtFun','logistic',
'TolFun',1e-3,'TolX',1e-3,'Display','off','MaxIter',1e3));
% beta56,alpha=0.05;ci =
nlparci(beta50,resid,'covar',sigma,'alpha',alpha);
Xec=Modelos(beta45,aw45);beta45,
Xec45=Xec;
resid45=Xe45-Xec45;
%=====
% PARÂMETROS ESTATÍSTICOS
%=====
R45=min(min(corrcoef(Xe45,Xec45).^2));
ndata=length(Xe45);
if strcmp(model,'GAB')
nparam=3;
elseif strcmp(model,'BET')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Henderson')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Halsey')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'IgleChi')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Caurie')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Oswin')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'ChungPfof')
nparam=2;
end
R2adj45=1-(1-R45)*(ndata-1)/(ndata-nparam)
MRE45=100*sum(abs(Xe45-Xec45)./Xe45)./length(Xe45)
RMSE45=sqrt(mean(Xe45-Xec45).^2)
MSE45=sum(abs(Xe45-Xec45))/ndata
end;

for T=60;
if strcmp(model,'GAB')
beta0 =[1.34    1.034    0.0034];
elseif strcmp(model,'BET')
beta0 =[1.6    478.12];

```

```

elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
beta0 =[203.79      0.024649];
elseif strcmp(model,'Henderson')
beta0 =[7.9601      4.618e-04];
elseif strcmp(model,'Halsey')
beta0 =[24.3      0.07];
elseif strcmp(model,'IgleChi')
beta0 =[0.124  2.235];
elseif strcmp(model,'Caurie')
beta0 =[4.9543      -4.5064];
elseif strcmp(model,'Oswin')
beta0 =[4.357      0.99379];
elseif strcmp(model,'ChungPfof')
beta0 =[4.9543      0.5064];
end
fprintf([model ' *****\n'])
%=====
%      FUNÇÕES DE MATLAB EMPREGADAS NA SIMULAÇÃO E MODELAGEM
%=====

beta60=nlinfit(aw60,Xe60,'Modelos',beta0);
% [beta60,resid,J,sigma]=
nlinfit(t60,x60,'dryingmodels',beta0,statset('Robust','off','WgtFun','logis
tic','TolFun',1e-3,'TolX',1e-3,'Display','off','MaxIter',1e3));
% beta60,alpha=0.05;ci =
nlparci(beta60,resid,'covar',sigma,'alpha',alpha);
Xec=Modelos(beta60,aw60);beta60,
Xec60=Xec;
resid60=Xe60-Xec60;
%=====
% PARÂMETROS ESTATÍSTICOS
%=====
R60=min(min(corrcoef(Xe60,Xec60).^2));
ndata=length(Xe60);
if strcmp(model,'GAB')
nparam=3;
elseif strcmp(model,'BET')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'LANGMUIR')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Henderson')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Halsey')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'IgleChi')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Caurie')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'Oswin')
nparam=2;
elseif strcmp(model,'ChungPfof')
nparam=2;
end

R2adj60=1-(1-R60)*(ndata-1)/(ndata-nparam)
MRE60=100*sum(abs(Xe60-Xec60)./Xe60)./length(Xe60)
RMSE60=sqrt(mean(Xe60-Xec60).^2)
MSE60=sum(abs(Xe60-Xec60))/ndata

```

```

%=====
%
%          GRAFICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS 2D
%
%=====
%

A= 0.005:0.01:0.8;
Aw=A';
Xeca30= Modelos(beta30,Aw);beta30;
Xeca45= Modelos(beta45,Aw);beta45;
Xeca60= Modelos(beta60,Aw);beta60;
Xcal= [Xeca30 Xeca45 Xeca60];
Xexp= [Xe30 Xe45 Xe60];
awexp=[aw30 aw45 aw60];
Texp= [T30 T45 T60];

% Create figure
figure3 = figure('Color',[1 1 1],'Position',[400 200 550 450]);
% Create axes
axes4 = axes('Parent',figure3);
xlim(axes4,[0 0.8]);
box(axes4,'on');
hold(axes4,'all');
% Create errorbar
plot(aw30,Xe30,'MarkerFaceColor',[0 0 0],'MarkerEdgeColor',[0 0 0],...
     'Marker','o',...
     'LineStyle','none',...
     'Parent',axes4,...
     'Color',[0 0 0]);
hold on
plot(aw45,Xe45,'MarkerFaceColor',[0 0 0],'MarkerEdgeColor',[0 0 0],...
     'Marker','^',...
     'LineStyle','none',...
     'Parent',axes4,...
     'Color',[0 0 0]);
hold on
plot(aw60,Xe60,'MarkerFaceColor',[0 0 0],'MarkerEdgeColor',[0 0 0],...
     'Marker','square',...
     'LineStyle','none',...
     'Parent',axes4,...
     'Color',[0 0 0]);
hold on
% Create plot
plot(Aw,Xeca30, Aw,Xeca45, Aw,Xeca60, 'Parent', axes4, 'MarkerFaceColor',[0 0
0],...
     'MarkerEdgeColor',[0 0 0],...
     'LineWidth',2,...
     'LineStyle',':',...
     'Color',[0 0 0]);

% Create xlabel
xlabel('\lita_{w}','FontName','Times');
% Create ylabel
ylabel('\itX_{e} (kg/kg, b.s.)','FontName','Times');

end

```

APÊNDICE B - PROGRAMAÇÃO DO SOFTWARE MATLAB DA REGRESSÃO MULTI VARIÁVEL “STEPWISE”

```
function model_selection_ISOTERMA
%===== Stepwise regression for model selection=====
format short g, format compact, warning('off'), clc, clear all, close all
global inputT inmodel

amostra='RMCajarana';
eval(['load('Dados_' amostra '.mat')']);
T=Input(:,1);
aw=Input(:,2);
Xe=Output(:,1);

% TÉRMINOS PARA EVALUACIÓN DE AR
inputT = ['T ',...
          'aw ',...
          'T.^2 ',...
          'aw.^2 ',...
          'T.*aw ',...
          'T.^2.*aw ',...
          'aw.^2.*T ',...
          ''];

Input=eval(inputT);
[bi,se,pval,inmodel,stats]=stepwisefit(Input,Xe,'penter',0.05,'premove',0.8);
b=[stats.intercept;bi(inmodel)];b

save('statsfile.mat','stats')
load statsfile.mat
yr = extractfield(stats, 'yr');
save('yr.mat','yr')

Xc=Xe+yr;
R2=min(min(corrcoef(Xe,Xc).^2)); R2
ndata=length(Xe);
nparam=length(b);
R2adj=1-(1-R2)*(ndata-1)/(ndata-nparam); R2adj
MRE=100*sum(abs(Xe-Xc)./Xe)./length(Xe); MRE
RMSE=sqrt(mean(Xe-Xc).^2);RMSE
mse=sum(abs(Xe-Xc))/ndata;mse
%=====
%                               ANALISE DE RESIDUAIS                               %
%=====
figure1 =figure('Color',[1 1 1],'Position',[200 300 1000 250]);
%===== Criar o grafico de valores estimados vs calculados =====
% Create subplot1
subplot1 = subplot(1,3,1,'Parent',figure1,'FontName','Helvetica');
box(subplot1,'on');
hold(subplot1,'all');
plot(Xe,Xc,'ok',[floor(min(Xe)) ceil(max(Xe))],...
      [floor(min(Xc)) ceil(max(Xc))], '--k');
xlabel('Calculated data','FontName','Helvetica');
% Create ylabel
ylabel('Experimental data','FontName','Helvetica');
%===== Criar o grafico de residuais =====
```

```

% Create subplot2
subplot2 = subplot(1,3,2,'Parent',figure1,'FontName','Helvetica');
plot(yr,'Marker','o','LineStyle','none',...
     'Color',[0 0 0]);
hold on,plot([0 length(yr)],[0 0],'--k') % Linha media do grafico
box(subplot2,'on');
hold(subplot2,'all');
% Create xlabel
xlabel('Datum','FontName','Helvetica');
% Create ylabel
ylabel('Residual','FontName','Helvetica');
% ===== Criar o histograma dos residuos =====
% Create subplot3
[muhat,sigmahat] = normfit(yr);
numbins =8;
[n,xout]=hist(yr,numbins);
subplot3 = subplot(1,3,3,'Parent',figure1,'FontName','Helvetica','CLim',[1
2]);
h=barh(xout,n,'histc');
set(h,'FaceColor','none','LineWidth', 1, 'LineStyle','-','EdgeColor',[0 0
0]), hold on
box(subplot3,'on');
hold(subplot3,'all');
[bincounts,binpositions] = hist(yr,numbins,'MarkerFaceColor','w',...
    'FaceColor',[0 0 0]);
binwidth = binpositions(2) - binpositions(1);
histarea = binwidth*sum(bincounts);
x = linspace(-max(abs(binpositions)),max(abs(binpositions)),50);
y = normpdf(x,muhat,sigmahat);
subplot(1,3,3),plot(histarea*y,x,'k','LineWidth',2); % linha de tendência
% Create xlabel
xlabel('Frequency','FontName','Helvetica');
% Create ylabel
ylabel('Residual','FontName','Helvetica');

%===== Teste de distribuição normal dos residuos =====
[h,p]=lillietest(yr)

% =====
% %
% %                               Superfície de resposta
% %=====
figure2 = figure('Color',[1 1 1],'Position',[100 200 600 450]);
colormap('gray');
% Create axes
axes2 = axes('Parent',figure2,...
    'Position',[0.1633333333333333 0.102758620689655 0.6833333333333334
0.8577777777777778]);
view(axes2,[34.5 32]);
box(axes2,'on');
hold(axes2,'all');

% Criar mesh
tt1=floor(min(min(T))):1.0:max(max(T));
tt2=floor(min(min(aw))):0.01:max(max(aw));
[Tg,xg]=meshgrid(tt1,tt2);
Yg=griddata(T, aw, Xe, Tg,xg,'Linear');
mesh(Tg,xg,Yg,'Parent',axes2);
hold on
hidden all
plot3(T,aw,Xe,'Parent',axes2,'MarkerFaceColor',[0 0 0],'Marker','o',...

```

```

        'LineStyle','none',...
        'Color',[0 0 0]);

% Create title
% title({' '});
% Create xlabel
xlabel({'{\itX} (kg/kg, b.s.)'});

% Create textbox
annotation('figure2','textbox',...
    [0.251568487238639 0.0651433623847418 0.108148064297034
    0.062259414225941],...
    'String',{'{\itT} (^{o}C)'},...
    'FitBoxToText','off',...
    'LineStyle','none');

% Create textbox
annotation('figure2','textbox',...
    [0.762670138688888 0.116146688560482 0.0964773291229959
    0.0546815434681541],...
    'String',{'{\it\alpha}_{w}'},...
    'FitBoxToText','off',...
    'LineStyle','none');

end

```


APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 30 °C

Tabela 6 – Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 30 °C

a_w	[H ₂ SO ₄] (%)	Amostras	Massa placa de Petri (g)	Massa amostra + placa de Petri (g)	\Delta %	Massa 2 (g)	\Delta %	Massa 3 (g)	\Delta %	Massa 4 (g)
-	-	-	06/11/2019	06/11/2019	-	07/11/2019	-	08/11/2019	-	11/11/2019
0,000	80	A	0,383	2,460	36,789	1,555	6,881	1,448	1,519	1,426
		B	0,370	2,357	36,789	1,446	7,538	1,337	2,319	1,306
		C	0,406	2,416	37,914	1,500	6,400	1,404	2,208	1,373
0,047	70	A	0,373	2,565	37,914	1,610	5,839	1,516	1,913	1,487
		B	0,330	2,439	35,014	1,585	9,085	1,441	3,331	1,393
		C	0,358	2,430	35,014	1,458	5,075	1,384	2,095	1,355
0,168	60	A	0,366	2,417	36,243	1,541	8,696	1,407	2,061	1,378
		B	0,454	2,538	36,243	1,743	12,909	1,518	2,964	1,473
		C	0,339	2,436	35,016	1,583	9,476	1,433	2,861	1,392
0,357	50	A	0,362	2,449	35,016	1,651	12,780	1,440	2,847	1,399
		B	0,398	2,426	31,410	1,664	14,183	1,428	1,611	1,405
		C	0,445	2,456	31,410	1,651	11,629	1,459	1,439	1,438
0,571	40	A	0,407	2,396	26,753	1,755	17,208	1,453	2,065	1,423
		B	0,379	2,366	26,753	1,735	16,599	1,447	1,520	1,425
		C	0,373	2,447	25,746	1,817	16,070	1,525	4,459	1,457
0,755	30	A	0,350	2,361	25,746	1,753	18,540	1,428	4,202	1,368
		B	0,433	2,430	20,494	1,932	22,153	1,504	4,920	1,430
		C	0,370	2,357	20,494	1,803	20,965	1,425	4,561	1,360

Fonte: Próprio autor (2019).

APÊNDICE D - DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 45 °C

Tabela 7 - Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 45 °C

a_w	[H ₂ SO ₄] (%)	Amostras	Massa placa de Petri (g)	Massa amostra + placa de Petri (g)	\Delta%	Massa 2 (g)	\Delta%	Massa 3 (g)	\Delta%	Massa 4 (g)
-	-	-	06/11/2019	06/11/2019	-	07/11/2019	-	08/11/2019	-	11/11/2019
0,000	80	A	0,376	2,431	41,958	1,411	3,260	1,365	1,465	1,345
		B	0,409	2,445	41,227	1,437	3,827	1,382	1,158	1,366
		C	0,337	2,458	42,392	1,416	4,590	1,351	1,258	1,334
0,054	70	A	0,404	2,409	41,262	1,415	3,463	1,366	0,805	1,355
		B	0,408	2,519	41,644	1,470	3,605	1,417	1,553	1,395
		C	0,384	2,380	41,765	1,386	3,608	1,336	0,823	1,325
0,183	60	A	0,376	2,403	40,699	1,425	3,439	1,376	1,017	1,362
		B	0,437	2,425	39,794	1,460	3,425	1,410	0,851	1,398
		C	0,358	2,446	42,764	1,400	3,143	1,356	0,959	1,343
0,377	50	A	0,411	2,473	40,679	1,467	2,249	1,434	0,907	1,421
		B	0,358	2,386	41,576	1,394	1,506	1,373	0,583	1,365
		C	0,453	2,533	39,953	1,521	1,907	1,492	0,737	1,481
0,585	40	A	0,491	2,539	39,071	1,547	2,521	1,508	0,862	1,495
		B	0,358	2,574	41,570	1,504	3,191	1,456	0,412	1,450
		C	0,374	2,470	40,688	1,465	2,935	1,422	0,844	1,410
0,762	30	A	0,326	2,464	29,505	1,737	16,120	1,457	0,892	1,444
		B	0,426	2,524	29,675	1,775	11,099	1,578	1,077	1,561
		C	0,416	2,442	28,911	1,736	14,401	1,486	1,211	1,468

Fonte: Próprio autor (2019).

APÊNDICE E - DADOS EXPERIMENTAIS DA DESSORÇÃO DO SISTEMA ESPUMANTE ADICIONADO DE POLPA DE CAJARANA À TEMPERATURA DE 60 °C

Tabela 8 - Dados relacionados ao experimento de dessorção realizado a temperatura de 60 °C

a_w	[H ₂ SO ₄] (%)	Amostras	Massa placa de Petri (g)	Massa amostra + placa de Petri (g)	Δ%	Massa 2	Δ%	Massa 3
-	-		18/11/2019	18/11/2019	-	19/11/2019	-	20/11/2019
0,000	80	A	0,381	2,383	47,587	1,249	0,160	1,247
		B	0,409	2,497	46,656	1,332	1,877	1,307
		C	0,348	2,361	47,522	1,239	1,291	1,223
0,062	70	A	0,317	2,349	47,978	1,222	0,655	1,214
		B	0,363	2,396	48,372	1,237	1,132	1,223
		C	0,386	2,420	46,818	1,287	0,311	1,283
0,199	60	A	0,363	2,370	45,485	1,292	0,387	1,287
		B	0,374	2,463	44,620	1,364	0,733	1,354
		C	0,323	2,431	45,660	1,321	2,044	1,294
0,396	50	A	0,394	2,473	44,076	1,383	0,145	1,381
		B	0,346	2,422	46,201	1,303	0,384	1,298
		C	0,419	2,422	43,642	1,365	0,513	1,358
0,599	40	A	0,370	2,369	41,748	1,380	3,696	1,329
		B	0,358	2,365	42,114	1,369	13,660	1,556
		C	0,417	2,424	44,183	1,353	1,552	1,374
0,769	30	A	0,372	2,374	41,533	1,388	0,937	1,375
		B	0,387	2,396	43,990	1,342	0,447	1,336
		C	0,400	2,409	42,964	1,374	0,801	1,363

Fonte: Próprio autor (2019).

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o intuito de verificar a estrutura interna do material;
- Realização do experimento de dessorção utilizando sais;
- Análise do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana em outras concentrações;
- Análise do sistema espumante adicionado de polpa de cajarana em temperaturas mais baixas;
- Análise da atividade de água do material utilizando um equipamento próprio para tal finalidade.