Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio¹

Daniel Emanuel Cabral de Oliveira², Osvaldo Resende³, Thaís Adriana de Souza Smaniotto³, Kelly Aparecida de Sousa³, Rafael Cândido Campos³

ABSTRACT

Thermodynamic properties of maize grains for different equilibrium moisture contents

The study of thermodynamic properties provides knowledge on the sorbent affinity for water and spontaneity of the sorption process, being important to design drying equipments. This study aimed at determining and evaluating the thermodynamic properties of different equilibrium moisture contents in maize grains, by using the indirect static method. The experiment was conducted in Rio Verde, Goiás State, Brazil, with maize grains (AG 7088 cultivar) presenting an initial moisture content of 23.3% (dry basis - d.b.), which were dried (40°C) to achieve the moisture content of 14.4% (d.b.). It was observed that the thermodynamic properties were influenced by moisture content, the integral isosteric heat of desorption increased with the decrease in the equilibrium moisture content, the desorption process of the AG 7088 maize cultivar was controlled by enthalpy and the Gibbs free energy was positive for the temperatures evaluated, increasing along the desorption process, showing to be a non-spontaneous process.

KEY-WORDS: Isosteric heat; enthalpy; entropy; Gibbs free energy.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das propriedades termodinâmicas, em processos de secagem de produtos agrícolas, é importante para projetar equipamentos de secagem, estudar as propriedades da água adsorvida, calcular a energia requerida neste processo e, ainda, avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (Corrêa et al. 2010). Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto, busca--se solucionar problemas relacionados às questões

O estudo das propriedades termodinâmicas proporciona o conhecimento da afinidade do sorvente pela água e da espontaneidade do processo de sorção, sendo importante para projetar equipamentos de secagem. Este trabalho visou a determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas, para diferentes teores de água de equilíbrio em grãos de milho, utilizando-se o método estático indireto. O experimento foi desenvolvido em Rio Verde (GO), utilizando-se grãos de milho da cultivar AG 7088, com teor inicial de água de 23,3% (base seca - b.s.), os quais foram submetidos a secagem (40°C), até atingirem teor de água de 14,4% (b.s.). Concluiuse que as propriedades termodinâmicas foram influenciadas pelo teor de água, o calor isostérico integral de dessorção aumentou com o decréscimo do teor de água de equilíbrio, o processo de dessorção do milho da cultivar AG 7088 foi controlado pela entalpia e a energia livre de Gibbs foi positiva para as temperaturas estudadas, com aumento ao longo do processo de dessorção, demonstrando ser um processo não espontâneo.

PALAVRAS-CHAVE: Calor isostérico; entalpia; entropia; energia livre de Gibbs.

de estabilidade e otimização das condições dos processos industriais.

A termodinâmica é uma das abordagens utilizadas para a compreensão das propriedades da água e cálculo dos requisitos de energia associados ao calor e transferência de massa, em sistemas biológicos. Algumas propriedades termodinâmicas são utilizadas na análise do comportamento de sorção, em sistemas biológicos que incluem o calor isostérico de sorção, entropia e entalpia diferencial e teoria da compensação, que são calculados a partir de isotermas de sorção (Thys et al. 2010).

2. Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Sinop, MT, Brasil.

RESUMO

^{1.} Trabalho recebido em mar./2012 e aceito para publicação em fev./2013 (nº registro: PAT 17679).

E-mail: oliveira.d.e.c@gmail.com.

^{3.} Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (IFG), Rio Verde, GO, Brasil. *E-mails*: osvresende@yahoo.com.br, tatiadris@ig.com.br, kellyapsousa@yahoo.com.br, rcandido30@gmail.com.

Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia, quando há interação das moléculas de água com os constituintes do produto, durante os processos de sorção. A entropia pode estar associada à ligação ou repulsão das forças no sistema e ao arranjo espacial da relação água-produto. Assim, a entropia caracteriza, ou define, o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto (McMinn et al. 2005).

A energia livre de Gibbs avalia a afinidade entre o produto e a água, podendo indicar se a saída de água do produto, durante o processo de secagem, é espontânea ou não. Quando positiva, indica a não espontaneidade do processo e, quando negativa, indica que o fenômeno ocorre espontaneamente (Telis et al. 2000).

A viabilidade e o alcance de uma reação química é melhor determinada medindo-se as mudanças na energia livre de Gibbs, ou seja, na vaporização da água, durante o processo de desidratação (Telis et al. 2000).

Vários estudos já foram realizados para determinar parâmetros termodinâmicos como a entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e calor isostérico, dentre outros, para produtos como o amendoim (Arachis hypogaea L.) (Corrêa et al. 2007), macadâmia (Macadamia integrifolia Maid. & Bet.) (Dominguez et al. 2007), pinhão (Araucaria angustifolia seeds) (Thys et al. 2010), milho doce (Zea mays L.) (Oliveira et al. 2010) e amêndoa de cacau (Theobroma cacao L.) (Oliveira et al. 2011). Considerando-se a importância do conhecimento das propriedades termodinâmicas dos grãos de milho, propôs-se, no presente trabalho, determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas, para diferentes teores de água de equilíbrio, em grãos de milho da cultivar AG7088.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, de novembro a dezembro de 2011. Os grãos de milho (cultivar AG7088) foram colhidos mecanicamente, no município de Rio Verde (GO). Posteriormente, procedeu-se à limpeza manual dos grãos, retirando-se as impurezas e os grãos quebrados. O teor de água inicial dos grãos foi de 23,3% (base seca - b.s.).

Para a obtenção dos diversos teores de água, os grãos foram submetidos à secagem em estufa com ventilação forçada de ar, com temperatura de 40°C e umidade relativa de 22,4%, até atingirem os teores de água de 21,4%; 20,0%; 18,8%; 17,1%; 15,8%; e 14,4% (b.s.), determinados em estufa a 103 \pm 1°C, durante 72 horas, em três repetições (ASAE 2000).

Para determinar as propriedades termodinâmicas do milho, foi utilizado o modelo de Oswin, pois este apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais (coeficiente de determinação de 98,03%). Os valores de atividade de água foram obtidos com o auxílio da Equação 1 (** significativo a 1%, pelo teste t):

$$Xe = (13,8411^{**} - 0,0537^{**} \cdot T)/[(1 - a_w)]^{\frac{1}{3,4559^{**}}}$$

em que Xe = teor de água de equilíbrio (% b.s.), $a_w =$ atividade de água (decimal) e T = temperatura (°C).

A fim de calcular o calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial), para cada teor de água de equilíbrio, utilizou-se a equação de Clausius--Clayperon (Equação 2) (Iglesias & Chirife 1976):

$$\frac{\partial In(a_{w})}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_{s}^{2}}$$

em que $a_w =$ atividade de água (decimal), $T_a =$ temperatura absoluta (K), $\Delta h_{st} =$ entalpia diferencial (kJ kg⁻¹) e R = constante universal dos gases (8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹), sendo, para o vapor d'água, 0,4619 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Integrando-se a Equação 2 e assumindo-se que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, o teor de água de equilíbrio foi obtido conforme a Equação 3 (Wang & Brennan 1991):

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

em que C = coeficiente do modelo.

O calor isostérico integral de sorção foi obtido adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção o valor do calor latente de vaporização da água livre, de acordo com a Equação 3, e o valor de calor latente de vaporização da água livre (L), em kJ kg⁻¹, necessário ao cálculo de Q_{st}, obtido utilizando--se a Equação 4:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot exp(-b \cdot Xe^*) + L$$

em que Q_{st} = calor isostérico integral de sorção (kJ kg⁻¹), L = calor latente de vaporização da água livre (kJ kg⁻¹), Xe* = teor de água de equilíbrio (% b.s.) e *a* e *b* = coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre (kJ kg⁻¹), à temperatura de equilíbrio (°C), foi calculado utilizando-se a temperatura média (T) na faixa em estudo (em °C), com o auxílio da Equação 5: L = 2502,2 - 2,39 . T.

A entropia diferencial de sorção foi calculada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 6) (Rizvi 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a}$$

em que ΔS = entropia diferencial de sorção (kJ kg⁻¹K⁻¹) e ΔG = energia livre de Gibbs (kJ kg⁻¹). Já a energia livre de Gibbs foi calculada por meio da Equação 7: ΔG = R . T . Ln(aw).

Os efeitos de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhados de alterações nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo-se a Equação 7 na 6, tem-se a Equação 8:

$$Ln(aw) = \frac{\Delta h_{st}}{R \cdot T_a} - \frac{\Delta S}{R}$$

Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) foram correlacionados pela Equação 9 (Beristain et al. 1996): $\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B$, em que T_B = temperatura isocinética (K) e ΔG_B = energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg⁻¹).

A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação pode ser válida para a sorção (Beristain et al. 1996). Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção, conforme a Equação 10 (Krug et al. 1976a, 1976b):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum \left(\frac{1}{T}\right)}$$

em que, T_{hm} = média harmônica da temperatura (K) e *n* = número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976a e 1976b), a compensação quimíca linear, ou teoria da compensação, só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônia da temperatura (T_{hm}) . Um intervalo de confiança aproximado (1- α ; 100%), para a temperatura isocinética, foi calculado pela Equação 11:

$$T_{\rm B} = \stackrel{\wedge}{T}_{\rm B} \pm t_{\rm m-2,\alpha/2\,\sqrt{Var(TB)}}$$

em que

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathrm{B}} = \frac{\sum \left(\Delta \mathbf{h}_{\mathrm{st}} - \overline{\Delta \mathbf{h}}_{\mathrm{st}} \right) \left(\Delta \mathbf{S} - \overline{\Delta \mathbf{S}} \right)}{\sum \left(\Delta \mathbf{S} - \overline{\Delta \mathbf{S}} \right)^2}$$

e

$$Var(T_{\rm B}) = \frac{\sum \left(\Delta h_{\rm st} - \overline{\Delta G}_{\rm B} - \hat{T}_{\rm B} \Delta S\right)^2}{(m - 2) \sum \left(\Delta S - \overline{\Delta S}\right)^2}$$

onde m = número de pares de dados de entalpia e entropia, $\overline{\Delta h}_{st} = entalpia média (kJ kg^{-1}) e \overline{\Delta S} = entropia média (kJ kg^{-1}).$

Se a média harmônica da temperatura (T_{hm}) estiver dentro do intervalo calculado para a temperatura isocinética (T_B) , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos e físicos que reagem à teoria da compensação (Beristain et al. 1996). Adotou-se, para T_B , intervalo de confiança de 99%, em toda a faixa de dados observados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que, com o aumento do teor de água, houve acréscimo na atividade de água, sendo o mesmo efeito observado com o aumento da temperatura (Tabela 1). A atividade de água foi estimada pelo modelo de Oswin (Equação 1), para as temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C e 40°C e para os teores de água de equilíbrio de 12,8% a 23,3% (b.s.).

Os valores de atividade de água (Tabela 1) foram utilizados para a determinação dos valores da entalpia diferencial e entropia diferencial de dessorção. Na Figura 1, são apresentadas as curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), calculadas a partir da equação de Oswin, para valores específicos de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores do inverso da temperatura absoluta (K), para grãos de milho da cultivar AG7088.

Os valores de entalpia diferencial (Δ hst), para os grãos de milho, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), foram determinados conforme a equação proposta por Wang & Brennan (1991) e

Xe	Temperatura			
(% b.s.)	10°C	20°C	30°C	40°C
12,8	0,4640	0,4995	0,5366	0,5749
14,1	0,5488	0,5838	0,6193	0,6552
14,2	0,5585	0,5932	0,6285	0,6640
14,4	0,5680	0,6025	0,6375	0,6725
15,0	0,6000	0,6336	0,6674	0,7009
15,7	0,6413	0,6734	0,7051	0,7364
16,8	0,6904	0,7200	0,7490	0,7770
16,9	0,6944	0,7237	0,7524	0,7802
17,1	0,7059	0,7346	0,7625	0,7894
18,4	0,7531	0,7786	0,8031	0,8265
18,8	0,7686	0,7930	0,8163	0,8384
19,2	0,7797	0,8032	0,8256	0,8469
19,4	0,7852	0,8083	0,8302	0,8510
20,0	0,8028	0,8243	0,8448	0,8641
20,7	0,8209	0,8409	0,8598	0,8775
21,4	0,8388	0,8571	0,8744	0,8904
23,0	0,8696	0,8850	0,8992	0,9124
23,3	0,8733	0,8883	0,9022	0,9150

Tabela 1. Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Oswin, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio (Xe) (Rio Verde, GO, 2012).

representados, para cada condição, pelas inclinações das retas representadas na Figura 1.

Os valores do calor isostérico dos grãos de milho variaram de 2.506 kJ kg⁻¹ a 2.734 kJ kg⁻¹, para a faixa de teor de água de 23,3% a 12,8% (b.s.) (Figura 2a). Verificou-se que, com a redução no teor de água, ocorreu aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), conforme observado por Resende et al. (2006), Oliveira et al. (2010) e Caetano et al. (2012), estudando feijão vermelho, milho doce e caju-de-árvore-do-cerrado, respectivamente.

Oliveira et al. (2010), avaliando as propriedades termodinâmicas de duas variedades de milho doce, com teores de água de equilíbrio inferiores aos do presente trabalho (4,0% a 11,0% b.s.), verificaram que o calor isostérico foi superior, apresentando valores entre 3.600 kJ kg⁻¹ e 2.600 kJ kg⁻¹.

Para Brooker et al. (1992), é necessária uma quantidade de energia superior, para a remoção de água em produtos com baixo teor de água, quando comparados a produtos úmidos. De acordo com Al--Muhtaseb et al. (2004), isto ocorre porque, na fase inicial de sorção (menor teor de água), existem camadas monomoleculares que necessitam de elevadas quantidades de energia, para remover estas moléculas de água do produto.

A equação de regressão utilizada para estimar o calor isostérico integral de dessorção, para o milho da cultivar AG 7088 (Figura 2a), pode ser utilizada de forma satisfatória, a fim de representar o fenômeno estudado, pois apresenta elevado coeficiente de determinação (R²).

 $Verificou-se \ que \ a \ entropia \ diferencial \ relaciona-se \ fortemente \ ao \ teor \ de \ água \ dos \ grãos, \ apresentando valores \ de \ 0,1625 \ kJ \ kg^{-1} \ K^{-1} \ a \ 0,6775 \ kJ \ kg^{-1} \ K^{-1}$



Figura 1. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de 1/T (K⁻¹), para grãos de milho da cultivar AG7088 (Rio Verde, GO, 2012).

(Figura 2b). Com o aumento no teor de água, observou-se decréscimo na entropia diferencial.

Ascheri et al. (2009) e Goneli et al. (2010), estudando as propriedades termodinâmicas do amido de rizomas do lírio-do-brejo e sementes de quiabo, respectivamente, verificaram o mesmo comportamento. Este comportamento está relacionado à mobilidade das moléculas de água presentes durante o processo de dessorção. Com a elevada atividade de água, há menos locais disponíveis para as ligações entre as moléculas, implicando em menor demanda de mobilidade das moléculas de água (Goneli et al. 2010).

A representação da relação entalpia e entropia, no processo de dessorção, para os grãos de milho da cultivar AG7088, foi ajustada segundo uma regressão linear, apresentando elevado coeficiente de determinação (99,88%) (Figura 2c).

Com a linearidade entre a relação de entalpia diferencial e a entropia diferencial de sorção, pode-



-se considerar válida a teoria isocinética, ou teoria da compensação entalpia-entropia, para o fenômeno de dessorção de água, em grãos de milho da cultivar AG 7088. Bayram et al. (2004) e Ascheri et al. (2009) verificaram este mesmo comportamento.

Para testar a validade da teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura estudada, utilizada para determinar o processo de dessorção nos grãos de milho. Na compensação linear entalpia-entropia, verificou-se que, se $T_{B} > T_{hm}$, o processo é controlado pela entalpia, caso contrário ($T_{\rm B} < T_{\rm hm}$), o processo é controlado pela entropia (Gabas et al. 2005).

A temperatura isocinética, para a dessorção dos grãos de milho, foi de $436,81 \pm 14,69$ K e o intervalo de 448,23 K a 425,40 K. Já a média harmônica calculada foi de 292,35 K, sendo significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos, confirmando o fenômeno da compensação entalpia-entropia, para o processo de dessorção dos grãos de milho.

Verificou-se que a média harmônica situou--se fora do intervalo de temperatura isocinética e foi diferente da temperatura isocinética. A temperatura isocinética foi maior que a temperatura da média harmônica, evidenciando que o processo é controlado pela entalpia. Estes resultados estão de acordo com o que foi observado por diversos pesquisadores, que têm aplicado, com sucesso, a teoria isocinética sobre a sorção de diversos produtos agrícolas (Goneli 2008, Moreira et al. 2008, Goneli et al. 2010, Thys et al. 2010).



Figura 2. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção (a), entropia diferencial de dessorção (b) e relação linear entalpia-entropia (c), para o processo de dessorção, em função do teor de água de equilíbrio, para grãos de milho da cultivar AG7088 (Rio Verde, GO, 2012). ** significativo a 1%, pelo teste t.



Figura 3. Energia livre de Gibbs, em função do teor de água de grãos de milho da cultivar AG7088 (Rio Verde, GO, 2012).

Observou-se que a energia livre de Gibbs aumentou com o decréscimo do teor de água, sendo positiva para todas as temperaturas estudadas, com tendência a se estabilizar, em níveis mais elevados de teor de água de equilíbrio (Figura 3). Esta tendência também foi observada por Oliveira et al. (2010) e por Goneli et al. (2010), estudando sementes de milho doce e quiabo, respectivamente.

Nkolo Meze'e et al. (2008) relatam que a energia livre de Gibbs está relacionada ao trabalho necessário para tornar os sítios de sorção disponíveis. Os valores de energia livre de Gibbs positivos são característicos de uma reação exógena, ou seja, aquela que necessita de um agente externo fornecendo energia ao ambiente. Estes valores positivos já eram esperados, uma vez que a dessorção é um processo não espontâneo, conforme observado no presente trabalho, para grãos de milho da cultivar AG7088.

Constatou-se que o coeficiente α diminuiu com o aumento da temperatura, e que o coeficiente β apresentou acréscimo com o aumento da temperatura (Figura 4). Ambos apresentaram ajuste linear com alto coeficiente de determinação, sendo possível determinar a energia livre de Gibbs para qualquer temperatura, dentro da faixa estudada.

CONCLUSÕES

 As propriedades termodinâmicas foram influenciadas pelo teor de água dos grãos, ocorrendo aumento da energia necessária para a retirada de água do produto, com a redução do teor de água.



Figura 4. Coeficientes $\alpha \in \beta$ da equação de regressão da energia livre de Gibbs, para grãos de milho da cultivar AG 7088 (Rio Verde, GO, 2012). ** e *: significativo a 1% e 5%, respectivamente, pelo teste t.

- 2. O calor isostérico integral de dessorção aumentou com a redução do teor de água, ocorrendo aumento da energia necessária para a remoção de água do produto. A entropia diferencial também aumentou com a redução do teor de água.
- 3. O processo de dessorção do milho da cultivar AG 7088 foi controlado pela entalpia.
- 4. A energia livre de Gibbs foi positiva para as temperaturas de 10°C, 20°C, 30°C e 40°C e aumentou ao longo do processo de dessorção, demonstrando ser um processo não espontâneo.

REFERÊNCIAS

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*, Londres, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICUTURAL ENGINEERS (ASAE). *Moisture measurement*: unground grain and seeds. St. Joseph: ASAE, 2000.

ASCHERI, D. P. R. et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-dobrejo (*Hedychium coronarium*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

BAYRAM, M.; ÖNER, M. D.; EREN, S. Thermodynamics of the dimensional changes in the wheat kernel during cooking for bulgur production. *Food Science and Technology International*, Los Angeles, v. 10, n. 4, p. 243-253, 2004.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption.

Journal of Food Engineering, Londres, v. 30, n. 3-4, p. 405-415, 1996.

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

CAETANO, G. S. et al. Higroscopicidade de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, Goiânia, v. 42, n. 4, p. 437-445, 2012.

CORRÊA, P. C. et al. Sorption isotherms and isosteric heat of peanut pods, kernels, and hulls. *Food Science and Technology International*, Los Angeles, v. 13, n. 3, p. 231-238, 2007.

CORRÊA, P. C. et al. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

DOMINGUEZ, I. L. et al. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering*, Davis, v. 81, n. 3, p. 566-571, 2007.

GABAS, A. L. et al. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

GONELI, A. L. D. Variação das propriedades físicasmecânicas e da qualidade da mamona (Ricinus communis L.) durante a secagem e o armazenamento. 2008. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

GONELI, A. L. D. et al. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transaction of the ASAE*, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *Journal of Food Technology*, Oxford, v. 11, n. 2, p. 109-116, 1976.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation: 1 - some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation: 2 - separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, DC, v. 80, n. 21, p. 2341-2351, 1976b.

McMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compesation in sorption phenomena of starch materials. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 38, n. 5, p. 505-510, 2005.

MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of Bubinga (Guibourtia Tessmanii J. L'eonard; G. Pellegriniana J. L.). *Thermochimica Acta*, Higashi-Hiroshima, v. 468, n. 3-4, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, G. H. H. et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, Londres, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010.

OLIVEIRA, G. H. H. et al. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, Londres, v. 46, n. 10, p. 2077-2084, 2011.

RESENDE, O. et al. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.

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

TELIS, V. R. N. et al. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, Higashi-Hiroshima, v. 343, n. 1-2, p. 49-56, 2000.

THYS, R. C. S. et al. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 100, n. 3, p. 468-473, 2010.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 14, n. 1, p. 269-287, 1991.