MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SEMENTES DE AROEIRA PRETA

Autores: Wellytton Darci Quequeto[1]; Eder Pedroza Isquierdo[2]; Valdiney Cambuy Siqueira[1]; Daniela Soares Alves Caldeira[2]; Geraldo Acácio Mabasso[1].
[1]Universidade Federal da Grande Dourados; [2]Universidade do Estado de Mato Grosso.

Resumo: A determinação da temperatura e da umidade relativa do ambiente e o teor de água das sementes, bem como suas propriedades termodinâmicas, são fundamentais para a manutenção da qualidade das sementes de espécies arbóreas durante o armazenamento. Em vista disso, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de obter e avaliar as propriedades termodinâmicas, determinar as isotermas de equilíbrio higroscópico de sementes de aroeira preta em função da umidade relativa e temperatura do ar, e identificar os modelos matemáticos descritos na literatura que melhor representam o fenômeno de sorção. Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico foi utilizado o método estático-gravimétrico. As sementes foram colocadas no interior de recipientes herméticos contendo diferentes soluções salinas saturadas para o controle da umidade relativa e esses recipientes foram colocados em câmaras incubadoras tipo B.O.D. reguladas para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C. Como resultado foi verificado que o teor de água de equilíbrio higroscópico decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de atividade de água; baseado nos parâmetros estatísticos, para os intervalos entre 0,1129 e 0,8232 de atividade de água de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais do processo de sorção das sementes de aroeira preta foi o de Sigma Copace; o calor latente de vaporização aumenta com o decréscimo do teor de água de equilíbrio higroscópico.
Palavras-chave: *Myracrodruon urundeuva*, atividade de água, isotermas de sorção.

MATHEMATICAL MODELING OF HYGROSCOPIC EQUILIBRIUM CURVES AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AROEIRA PRETA SEEDS

Abstract: The determination of the temperature and the relative humidity of the environment and the moisture content of the seeds, as well as their thermodynamic properties, are fundamental for the maintenance of the quality of the seeds of arboreal species during the storage. Therefore, the present work was carried out with the objective of obtaining thermodynamic thermophysical thermometers, determining the isotherms of hygroscopic equilibrium of aroeira preta seeds as a function of relative humidity and air temperature, and to identify the mathematical models described in the literature best represent the sorption phenomenon. To obtain the hygroscopic equilibrium moisture content, the static-gravimetric method was used. The seeds were placed in sealed containers containing different saturated salt solutions for relative humidity control and these containers were placed in incubator chambers type B.O.D. regulated at temperatures of 10, 20, 30 and 40 ºC. As a result it was verified that the hygroscopic equilibrium moisture content decreases with increasing temperature, for a same value of water activity. Based on the statistical parameters, for the intervals between 0.1129 and 0.8232 of equilibrium water activity, the model that best fit the experimental data of the aroeira preta seed sorption process was that of Sigma Copace. The latent heat of vaporization increase with the decrease of the hygroscopic equilibrium moisture content.
Keywords: *Myracrodruon urundeuva*, water activity, sorption isotherms.

INTRODUÇÃO

A aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) é uma espécie arbórea, distribuída naturalmente nas Regiões Nordeste, Sul e Centro-Oeste do Brasil (Santos et al., 2007). Sua madeira é útil para postes e construção civil. A casca pode ser utilizada como material tintorial (Carvalho, 2006) e a entrecasca possui efeitos anti-inflamatórios e cicatrizantes (Albuquerque et al., 2004).

A sementes de aroeira-preta, quando armazenada, sofre alterações que proporcionam perda de qualidade, e na maioria dos casos esse comportamento é associado ao seu teor de água. Assim, torna-se necessário o conhecimento do comportamento do produto para diferentes condições de temperatura e umidade relativa visando minimizar os processos de respiração e desenvolvimento de fungos e insetos.

Devido as características higroscópicas, as sementes tendem a se manter em equilíbrio com a temperatura e umidade relativa do ar. Com isso, é possível analisar por meio de curvas denominadas de isotermas de sorção, a relação entre o teor de água do produto e a atividade de água para uma determinada temperatura.

O estudo das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas é essencial para projetar equipamentos, calcular a energia requerida nesse processo, estudar as propriedades da água adsorvida e avaliar a microestrutura e estudar os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (Corrêa et al. 2010).

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de obter e avaliar as propriedades termodinâmicas, assim como, determinar e modelar as isotermas de equilíbrio higroscópico.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no laboratório de Sementes e Plantas Ornamentais do Departamento de Agronomia da Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), campus de Cáceres.

Foram utilizadas sementes de Aroeira preta (*Myracrodruon urundeuva*), adquiridas em estabelecimento comercial, com teor de água inicial de 0,04 (g g^{-1} b.s.). Para a verificação do teor de água de equilíbrio higroscópico utilizou-se o método estático-gravimétrico.

Para cada repetição foram colocados 3 ± 0,2 g de sementes no interior de recipientes herméticos. As sementes foram envolvidas por um tecido permeável (voile), com a finalidade de permitir a passagem do ar.

A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um termo higrômetro digital, com sonda inserida no interior dos recipientes.

Para ter um controle do ambiente no interior dos recipientes herméticos contendo as sementes, foram utilizadas diferentes soluções salinas saturadas, submetidos a temperaturas controladas (10, 20, 30 e 40 ºC) no interior de câmaras incubadoras tipo BOD (Tabela 1).

Tabela 1. Umidades relativas do ar (%) em função das soluções saturadas e temperatura usadas para determinação do equilíbrio higroscópico

Soluções Salinas Saturadas	Temperaturas (°C)			
	10	20	30	40
Cloreto de lítio	11,29	11,31	11,28	11,21
Carbonato de potássio	43,14	43,16	43,17	43,17
Nitrato de magnésio	57,36	54,38	51,40	48,42
Iodeto de Potássio	72,11	69,90	67,89	66,09
Cloreto de potássio	86,77	85,11	83,62	82,32

Para determinar o teor de água de equilíbrio, as amostras foram pesadas a cada 24 horas e, considerou-se que o equilíbrio higroscópico foi atingido quando a massa permaneceu invariável após duas pesagens consecutivas. Em seguida, o teor de água das sementes foi determinado em estufa à 105 °C durante 24 h (BRASIL, 2009).

Aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio das sementes de aroeira, foram ajustados modelos matemáticos que descrevem o fenômeno de higroscopicidade de produtos agrícolas, cujas expressões estão dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos utilizados para a verificação do comportamento da isoterma

Modelo	Equação	Eq.
Chung Pfost	$U_e = a - b[-(T + c)\ln(a_w)]$	(1)
Copace	$U_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)]$	(2)
Henderson Modificado	$U_e = \{\ln(1 - a_w)/[(-aT + b]\}^{1/c}$	(3)
Oswin	$U_e = (a - bT)/[(1 - a_w)/a_w]^{1/c}$	(4)
Sabbab	$U_e = a\,(a_w{}^b/T^c)$	(5)
Sigma Copace	$U_e = \exp\{a - (bT) + [c\exp(a_w)]\}$	(6)

em que:

Ue - teor de água do produto, em b.s.;
a_w - atividade de água, decimal;
T - temperatura do ar ambiente, ºC;
T_{abs} - temperatura absoluta do ar ambiente, em K;
a, b, c - parâmetros que dependem da natureza do produto.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, foram realizadas análises de regressão não-linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o software STATISTICA 7.0®.

Para a análise de representatividade dos dados aos modelos propostos, os dados experimentais foram comparados com os valores estimados por cada modelo, verificando-se a representatividade de cada um. Para isto foram estimados o teste de Qui-Quadrado (χ^2),

coeficiente de determinação (R^2), a porcentagem de erro médio relativo (P) e o erro médio estimado (SE), respectivamente com as Eqs. 10, 11 e 12.

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{Y - \hat{Y}}{GLR}\right)^2 \quad (10)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y}\right) \quad (11)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

em que:

n - número de observações experimentais;
Y - valor experimental;
$\hat{Y}$ - valor estimado pelo modelo; e,
GLR - graus de liberdade do modelo.

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

$$\frac{\partial \ln (a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{R T_a^2} \quad (13)$$

em que:

T_a - temperatura absoluta, K;
Δh_{st} - calor isostérico líquido de sorção, 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 a Eq. 13 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, obtém-se o calor isostérico líquido de sorção para cada teor de água de equilíbrio, de acordo com a Eq. 14 (Wang & Brennan, 1991):

$$\ln (a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) . \frac{1}{T_a} + C \quad (14)$$

em que:

C - coeficiente do modelo.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir das isotermas de adsorção das sementes de aroeira. Obteve-se o calor isostérico integral de sorção adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre, de acordo com a Eq. 15:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L \quad (15)$$

em que:

Q_{st} - calor isostérico integral de sorção, kJ kg^{-1}; e,

L - calor latente de vaporização da água livre, kJ kg^{-1}.

O calor latente de vaporização da água livre (L) em kJ kg^{-1}, necessário ao cálculo de Qst, foi obtido através da temperatura média (T) na faixa em estudo, em °C, conforme a seguinte Eq.:

$$L = 2502{,}2 - 2{,}39T \tag{16}$$

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

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \tag{17}$$

em que:

ΔS - entropia diferencial de sorção (kJ kg^{-1} K^{-1}); e,

ΔG - energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1});

Já a energia livre de Gibbs foi calculada por meio da Eq. 18:

$$\Delta G = R \,.\, T \,.\, Ln(a_w) \tag{18}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que somente o modelo matemático de Sigma Copace apresentou valor reduzido de erro médio relativo, sendo inferior a 10%. Segundo Mohapatra & Rao (2005), é um parâmetro que pode ser utilizado para recomendação ou não de um modelo. Os valores de erro médio relativo refletem o desvio dos valores observados com relação a curva estimada pelo modelo (Kashaninejad et al., 2007). Então, neste caso, o desvio pode ser considerado aceitável.

Tabela 3. Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para as sementes de aroeira com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2, %), erros médios estimado (SE, decimal) e relativo (P, %) e o teste Qui-Quadrado (χ^2)

Modelos	Coeficientes			R^2	P	SE	χ^2
	a	b	c				
Chung Pfost	0,2989	0,04910	65,2245	94,29	15,09	0,0164	0,00027
Sabbab	0,2462	0,95855	0,0859	87,27	22,76	0,0241	0,00058
Copace	-3,3046	0,00376	1,9479	96,12	11,55	0,0136	0,00018
Oswin	0,0005	-0,000003	0,0170	38,78	48,22	0,0455	0,00207
Henderson mod.	0,1122	746,072	0,1122	85,58	24,68	0,0255	0,00065
Sigma Copace	-4,1475	0,00340	1,0761	97,88	8,53	0,0100	0,00010

O erro médio estimado demonstra a capacidade de um modelo em descrever com precisão um determinado processo físico, e que quanto menor seu valor, melhor será a qualidade de ajuste do modelo em relação aos dados experimentais (Siqueira, 2012). Assim, o modelo de Sigma Copace foi o que mais se destacou, pois apresentou o menor valor numérico de SE, quando comparado aos demais.

Em relação ao teste de Qui-quadrado, todos os modelos analisados se encontram no intervalo de confiança de 95%. Entretanto, comparando a magnitude dos valores, somente o modelo de Sigma Copace apresentou menor valor em comparação aos outros.

Exceto os modelos de Sabbab, Oswin e Henderson Modificado, que apresentaram valores de coeficiente de determinação abaixo de 88%, os demais modelos exibiram valores elevados, superioriores a 94%. No entanto, o coeficiente de determinação é visto como uma análise complementar as demais, e neste caso só reforça o bom ajuste do modelo de Sigma Copace, pois este modelo apresentou maior R^2.

Dentre todos os modelos testados, o de Sigma Copace foi único que se destacou e atendeu aos parâmetros estatísticos, sendo selecionado para predição do equilíbrio higroscópico das sementes de aroeira. Resultados semelhantes e satisfatórios com esse modelo também foram observados em frutos de crambe (Costa et al., 2015), sementes de pinhão-manso (Chaves et al., 2015), sementes de jacarandá-da-bahia e angico-vermelho (Mesquita Basílio et al., 2015).

Analisando as isotermas da Figura 1, verifica-se o bom ajuste do modelo de Sigma Copace aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico de sementes de aroeira preta, e nota-se que, com o aumento da temperatura ocorre a diminuição do teor de água, para uma atividade de água constante, ou de maneira similar, conforme o aumento da atividade de água para mesma temperatura o teor de água de equilíbrio tende a aumentar. Este comportamento obtido segue a mesma tendência da maioria dos produtos agrícolas.

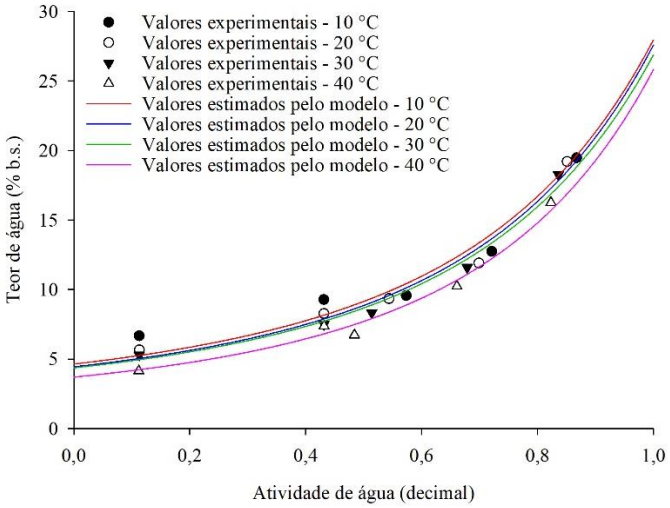

Figura 1. Valores experimentais e estimados pelo modelo de Sigma Copace para o equilíbrio higroscópico das sementes de aroeira, em diferentes condições de temperatura e atividade de água

Na Figura 2, encontram-se os valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de adsorção (A), a entropia diferencial de sorção (B), em função do teor de água de equilíbrio para sementes de aroeira preta

A. B.

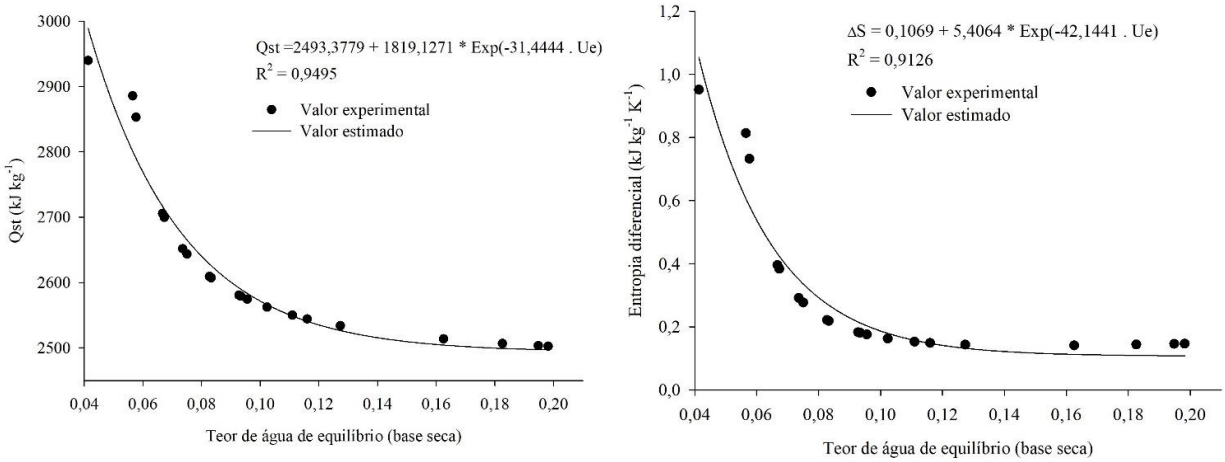

Figura 2. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de sorção (A) e entropia diferencial de sorção (B), em função do teor de água de equilíbrio

De acordo com a Figura 2A, para um menor teor de água, maior a quantidade de energia exigida para a remoção da água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de sorção (Qst). Esse comportamento vem sendo observado por outros pesquisadores para diversos produtos agrícolas como frutos de *Coffea canephora* (Corrêa et al., 2014), pimenta malagueta (Silva & Rodovalho, 2012), pinhão (Thys et al., 2010) e feijão (Resende et al., 2006). Segundo Brooker et al. (1992), para retirar água de sementes com baixo teor de água, é necessária uma quantidade de energia superior àquela demandada para produtos mais úmidos.

Verifica-se que a entropia diferencial, assim como a entalpia diferencial, está relacionada fortemente ao teor de água das sementes (Figura 2B). Pois, conforme o aumento no teor de água, observa-se um acentuado decréscimo na entropia diferencial, com a tendência de estabilizar para elevados teores de água. Goneli et al. (2010) descrevem esse comportamento em sua pesquisa com sementes de quiabo, que, 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.

CONCLUSÕES

O teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de aroeira decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de atividade de água.

O modelo de Sigma Copace representa satisfatoriamente as isotermas de adsorção das sementes de aroeira;

O calor latente de vaporização e a entropia diferencial de sorção aumentam com a redução do teor de água de equilíbrio higroscópico;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, R.J.M.; RODRIGUES, L.V.; VIANA, G.S.B. Análise clínica e morfológica da conjuntivite alérgica induzida por ovalbumina e tratada com chalcona em cobaias. Acta Cirúrgica Brasileira, v.19, p.43-68, 2004.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. Regras para análise de sementes. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 399p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying and storage of grains and oilseeds. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450p.

CARVALHO, P.E.R. Espécies arbóreas brasileiras. Brasília: Embrapa Informações Tecnológica; Colombo, Embrapa florestas, 2006. v.2, p.97-104.

CORRÊA, P.C; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M.; GONELI, A.L.D.; CARVALHO, F.M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. Revista Ceres, v.57, p.595-601, 2010.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; BOTELHO, S.D.C.; GONELI, A.L.D. Sorption isotherms of fruits of *Coffea canephora*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.18, p.1047-1052, 2014.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.de. Determinação das isotermas de equilíbrio higroscópico de frutos de crambe pelo método dinâmico. Bioscience Journal, v.31, p.382-391, 2015.

CHAVES, T. H.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. de; SOUZA SMANIOTTO, T. A. de; SOUSA, K. A. Isotermas e calor isostérico das sementes de pinhão-manso. Engenharia na agricultura, v.23, p.9-18, 2015.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G.D.; BOTELHO, F.M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. Transaction of the ASAE, v.53, 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, v.11, p.109-116, 1976.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. Journal of food engineering, v.78, p.98-108, 2007.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S.A thin layer drying model of parboiled wheat. Journal of Food Engineering, v.66, p.513-18, 2005.

MESQUITA BASÍLIO, J.; ANDRADE, E.T. de; CORRÊA, P.C. Mathematical models and curves of equilibrium moisture content of seeds of jacaranda-da-bahia, angico vermelho and óleo-copaíba. Cerne, v.7, p.012-021, 2015.

THYS, R.C.S.; NOREÑA, C.P.Z.; MARCZAK, L.D.F.; AIRES, A.G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. Journal of Food Engineering, v.100, p.468-473, 2010.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; RIBEIRO, D.M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.26, 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.

SANTOS, R.M.D.; VIEIRA, F.D.A.; FAGUNDES, M.; NUNES, Y.R.F.; GUSMÃO, E. Riqueza e similaridade florística de oito remanescentes florestais no Norte de Minas Gerais, Brasil. Revista Árvore, v.31, p.135-144, 2007.

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Determination of the volumetric shrinkage in jatropha seeds during drying. Acta Scientiarum. Agronomy, v.34, p.231-238, 2012.

SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S. Isotermas de dessorção das sementes de pimenta malagueta. Global Science and Technology, v.5, p.32-39, 2012.

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