

CALOR ISOSTÉRICO, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS -HELMHOLTZ DOS GRÃOS DE ABÓBORA (*Cucurbita moschata*)

LUCIANA P. TEIXEIRA¹; EDNILTON T. DE ANDRADE², IVANO A. DEVILLA³

¹ Engenheira Agrícola e Mestre em Engenharia Mecânica, UFF, lucianapteixeira@yahoo.com.br

² Engenheiro Agrícola e Doutor em Engenharia Agrícola, UFLA, edniltontavares@gmail.com

³ Engenheiro Agrícola e Doutor em Engenharia Agrícola, UEG, devilla@ueg.br

Apresentado no
XLIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2014
27 a 31 de julho de 2014- Campo Grande- MS, Brasil

RESUMO: Os grãos de abóbora podem ser utilizados na forma in natura ou processados para o aproveitamento do seu óleo. Perante a importância da formação de estoque para sua adequada utilização, o conhecimento energético associado a produtos higroscópicos durante seu processamento e armazenamento é estratégico para a otimização de processos envolvidos nestas etapas. Dessa forma, o presente trabalho objetivou a determinação do calor isostérico líquido e integral, da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs-Helmholtz. Como resultados dos estudos foi possível verificar que o calor isostérico integral variou 2427,39 a 2446,19 kJ kg⁻¹, para os intervalos de umidade relativa do ar de 10,75 a 85,11% e temperaturas de 20 a 70°C, sendo a espontaneidade do processo diretamente proporcional ao teor de água.

PALAVRAS-CHAVE: calor isostérico; energia livre de Gibbs-Helmholtz; entropia

ISOSTERIC HEAT, ENTROPY AND FREE ENERGY OF GIBBS-HELMHOLTZ OF THE PUMPKIN GRAIN (*Cucurbita moschata*)

ABSTRACT: The pumpkin grains can be used in natura or processed for its oil utilization. In view of the importance of stockage to its proper use, know the associated energy with hygroscopic products during processing and storage is strategic for the optimization of processes involved in these steps. Thus, the present study aimed to determine the liquid and integral isosteric heat, the differential entropy and free energy of Gibbs-Helmholtz. As results of the studies was possible to verify that the integral isosteric heat ranged from 2427.39 to 2446.19 kJ kg⁻¹ for the intervals of relative humidity from 10.75 to 85.11% and temperatures 20-70°C, and the spontaneity of the process is directly proportional to the water content.

KEY WORDS: isosteric heat; free energy of Gibbs-Helmholtz; entropy

INTRODUÇÃO

O fruto da abóbora (*Cucurbita moschata*) é oriundo de uma planta rasteira, na qual se consome o fruto in natura ou processado, e seus grãos (Sant'Anna et al., 2005). Os grãos podem ser utilizados tostados, ou como matéria prima para a produção de óleo passível de utilização alimentar e energética.

O conhecimento a respeito das propriedades dos grãos e sementes são determinantes para análises relacionadas com os fenômenos de transferência de calor e massa durante a secagem e armazenamento de produtos (Goneli et al., 2003); requerimento energético para a realização da secagem, e para a manutenção da qualidade do óleo no interior do grão (Oetterer et al., 2006). De acordo com Thys et al. (2010), a partir de isotermas de sorção determinadas por meio do estudo da higroscopicidade é possível conhecer as propriedades termodinâmicas dos grãos e sementes, tais como: calor isostérico integral de sorção, calor isostérico líquido de sorção, entropia e energia livre de Gibbs.

Para a determinação do cálculo do calor isostérico (Eq. 1) são aplicados o modelo exponencial de Sopade e Ajisehiri (Silva et al., 2002) e a equação de Clausius-Clapeyron modificada que considera que o calor latente de vaporização da água pura, o calor líquido de sorção e o teor de água de equilíbrio permanecem constantes com a variação de temperatura (Wang e Brennan, 1991).

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{q_{st}}{R_{va}}\right) \frac{1}{T_{abs}} + C \quad (1)$$

Em que, q_{st} é o calor isostérico líquido de sorção, em kJ kg^{-1} ; a_w é a atividade de água, em b.s.; T_{abs} é a temperatura absoluta, em K; R_{va} é o constante universal dos gases para o vapor d'água, $0,4619 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Além do calor isostérico líquido de sorção, há o calor isostérico integral (Eq. 2) de sorção, que considera também o calor necessário para remover a água associada, denominado de calor latente de vaporização de água livre (Brooker et al., 1992), que pode ser representado pela Eq. 3.

$$Q_{st} = q_{st} + L \quad (2)$$

$$L = 2502,2 - 2,39 \cdot T_m \quad (3)$$

Em que, Q_{st} é o calor isostérico integral de sorção, em kJ kg^{-1} ; L é o calor latente de vaporização da água livre, em kJ kg^{-1} ; T_m é a temperatura média na faixa de estudo, em $^{\circ}\text{C}$.

De acordo com Corrêa et al. (2010), as variações do calor isostérico integral em função do teor de água do produto, fornece o conhecimento acerca das modificações de interação das moléculas de água com os constituintes do produto. Segundo Mcminn et al. (2005) Rizvi (1995), a esse grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto denomina-se de entropia (Eq. 4). Ainda segundo Corrêa et al. (2010), a entropia pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e está relacionada com o arranjo espacial da relação água-produto.

$$\Delta S = \frac{\Delta q_{st} - \Delta G}{T_{abs}} \quad (4)$$

Em que, ΔS é a entropia diferencial de sorção, em $\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; e ΔG é energia livre de Gibbs, em kJ kg^{-1} . A energia livre de Gibbs está relacionada com a energia requerida para transferir moléculas de água de uma superfície sólida para o estado de vapor ou vice-versa, ou seja, equivale a medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de desorção ou o de adsorção (Corrêa et al., 2010). Segundo Telis et al. (2000), por meio da determinação da energia livre de Gibbs é possível verificar a espontaneidade do processo de ganho ou perda de água entre o produto e o meio. Para valores de energia livre de Gibbs negativos, o processo é espontâneo, e para valores positivos é não-espontâneo (Telis et al., 2000), já quando é zero, então o equilíbrio, em relação a espontaneidade do processo, foi alcançado (Nayak & Pandey, 2000). Segundo Chaves et al. (2012a) e Oliveira et al. (2013), a energia livre de Gibbs pode ser estimada pela Eq. 5.

$$\Delta G = R_{va} \times T_{abs} \times \ln(a_w) \quad (5)$$

Tendo em vista a importância associada a produção de óleo proveniente dos grãos de abóbora tanto para fins alimentícios como energéticos, o estudo da demanda energética necessária para o adequado processamento do produto possibilita a otimização dos processos e um adequado controle da qualidade do produto. Por essa razão, o presente trabalho objetivou determinar calor isostérico líquido e integral, da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs-Helmholtz dos grãos de abóbora para condições controladas de teor de água.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a determinação dos valores de atividade de água na análise do calor isostérico de sorção dos grãos de abóbora foi utilizado o Modelo de Copace (Equação 6).

$$U_e = \exp [-3,40 - (0,005 \times T) + (3,17 \times a_w)] \quad (6)$$

Em que, T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e a_w é a atividade de água, em decimal.

Dessa forma, para diferentes teores de água do produto, utilizou-se a Equação 6 para determinar a atividade de água. Na Tabela 1, estão representados os valores de $\ln(a_w)$ para os grãos de abóbora a partir dos teores de água de equilíbrio obtidos em função do Modelo de Copace.

TABELA 1 - Valores de $\ln(a_w)$ estimados pelo Modelo de Copace para os grãos de abóbora, em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio.

Teor de água de equilíbrio (b.s)	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)			
	20	40	55	70
0,06527	0,0831	0,0782	0,0672	0,0613
0,06829	0,0833	0,0784	0,0673	0,0615
0,07272	0,0835	0,0786	0,0675	0,0616
0,07467	0,0835	0,0786	0,0675	0,0616
0,08078	0,0917	0,0863	0,0741	0,0676
0,08250	0,0969	0,0912	0,0783	0,0715
0,08577	0,0988	0,0930	0,0799	0,0729
0,08878	0,1011	0,0951	0,0817	0,0746
0,09399	0,1017	0,0957	0,0822	0,0750

0,09523	0,1182	0,1112	0,0955	0,0872
0,09759	0,1187	0,1117	0,0959	0,0875
0,11259	0,1200	0,1129	0,0970	0,0885
0,11484	0,1233	0,1160	0,0996	0,0909
0,12345	0,1547	0,1456	0,1250	0,1141
0,12903	0,1564	0,1472	0,1264	0,1153
0,14884	0,1606	0,1511	0,1298	0,1184
0,16518	0,1628	0,1531	0,1315	0,1200

Pela equação de Clausius-Clapeyron, o calor isostérico líquido de sorção pode ser determinado a partir das inclinações das curvas do gráfico $\ln(a_w) \times (1/T_{abs})$ para os diversos teores de água de equilíbrio, em b.s., a partir do modelo matemático que melhor representa o teor de água de equilíbrio do produto para diferentes condições ambientais, como descrito pelas Equações 7 e 8.

$$\ln(a_w) = -(\alpha) \frac{1}{T_{abs}} + C \quad (7)$$

$$q_{st} = -(\alpha) \cdot R_{va} \quad (8)$$

sendo, α equivalente a inclinação da reta ou coeficiente angular.

Para a determinação dos coeficientes angulares realizou-se a regressão linear entre $\ln(a_w)$ e a temperatura absoluta. A temperatura média utilizada no trabalho, que foi de 43,75°C, assim o valor do calor latente de vaporização da água livre (L) foi de 2397,64 kJ kg⁻¹. Os valores do calor isostérico líquido e integral de sorção obtidos, respectivamente, a partir da inclinação da reta e do calor latente de vaporização, estão expostos na Tabela 2.

A partir da obtenção desses dados, e utilizando-se o programa STATISTICA 5.0, chegou-se à equação que fornece o calor isostérico integral de sorção para os grãos de abóbora (Equação 9). Os valores dos parâmetros estimados e coeficiente de determinação foram, respectivamente, A= 242,78, B = -0,07917, sendo R² equivalente à 96,0%.

$$Q_{st} = 242,78 \times \exp(-0,0792 \times U_{eq}) + 43,75 \quad (9)$$

A partir dos resultados obtidos, a Figura 1 apresenta os valores teórico e simulado do calor isostérico integral de sorção em função do teor de água de equilíbrio, em b.s.

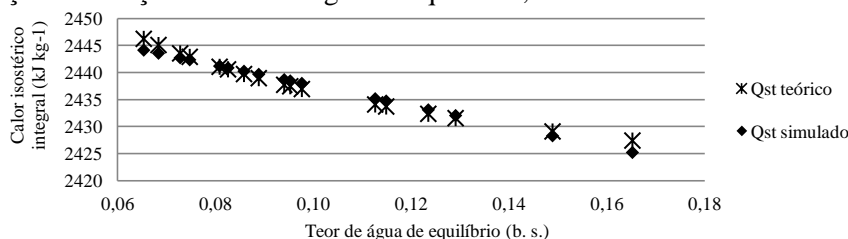


FIGURA 1 - Valores teóricos e calculados do calor isostérico integral de sorção dos grãos de abóbora em função do teor de água de equilíbrio.

Por meio da análise da Figura 1, é possível verificar que à medida que o teor de água do produto diminui, mais energia é necessária fornecer ao mesmo para a remoção de água, assim como o mencionado por Chirife e Iglesias (1978). Os valores de calor isostérico integral de sorção para os grãos de abóbora, na faixa de teor de água de 0,0653 a 0,1652 (b.s.), variaram de 2427,39 a 2446,19 kJ kg⁻¹. Este comportamento também é verificado por Goneli (2008) para a mamona, e Chaves et al. (2012b) para o pinhão-manso.

Em função da determinação do calor isostérico líquido ou entalpia diferencial, por meio da Equação 4, foi possível calcular a entropia diferencial de sorção, levando em consideração a energia livre de Gibbs-Helmholtz (Equação 5). A Tabela 2 apresenta os valores relacionados com a entropia diferencial de sorção e energia livre de Gibbs-Helmholtz, em função do calor isostérico líquido.

TABELA 2 - Valores relacionados com a entropia diferencial de sorção e energia livre de Gibbs-Helmholtz, em função do calor isostérico líquido dos grãos de abóbora.

Teor de água de equilíbrio (b.s.)	Inclinação da reta	Calor isostérico integral (kJ kg ⁻¹)	Calor isostérico líquido (kJ kg ⁻¹)	Entropia diferencial de sorção (kJ kg ⁻¹ kg ⁻¹ K ⁻¹)	Energia livre de Gibbs-Helmholtz (kJ kg ⁻¹)
0,065	105,11	2446,19	48,55	-2,42	880,00
0,068	102,64	2445,05	47,41	-2,38	865,83
0,073	99,29	2443,50	45,86	-2,32	806,73
0,075	97,91	2442,86	45,22	-2,30	798,78
0,081	93,93	2441,02	43,38	-2,21	712,20
0,083	92,89	2440,54	42,91	-2,19	706,39
0,086	91,01	2439,67	42,04	-2,15	671,07

0,089	89,36	2438,91	41,28	-2,16	782,89
0,094	86,71	2437,69	40,05	-2,10	729,29
0,095	86,12	2437,42	39,78	-2,07	666,54
0,098	85,01	2436,90	39,27	-2,04	636,42
0,113	78,84	2434,05	36,41	-1,95	707,05
0,115	78,02	2433,67	36,04	-1,91	614,13
0,124	75,10	2432,33	34,69	-1,84	572,87
0,130	73,37	2431,53	33,89	-1,82	632,51
0,149	68,04	2429,07	31,43	-1,68	540,87
0,165	64,40	2427,39	29,75	-1,58	493,25

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nesse estudo é possível verificar que em relação ao requerimento energético para retirar a água presente nos grãos, verifica-se que quanto menor é o teor de água, maior é a quantidade de energia necessária para a sua retirada, verificando-se uma menor espontaneidade do processo. Assim como, verificou-se que a medida que há maior interação das moléculas de água com os constituintes do produto, há maior necessidade de energia para transferir as moléculas de água da superfície sólida do produto para o estado de vapor, logo o processo apresenta características cada vez menos espontâneas. Assim, para os grãos de abóbora, a medida que há a redução do teor de água de equilíbrio, o processo de sorção se torna cada vez menos espontâneo. O mesmo pode ser observado com o pinhão manso (Chaves et al., 2012a).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying and storage of grains and oilseeds. Westport: AVI, 450.p. 1992
- CHAVES, T. H.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOUSA, K. A.; ULLMANN, R.; CAMPOS, R. C. Determinação da energia livre de gibbs para o processo de desorção das sementes de pinhão-manso. I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Campus Rio Verde do I. F. Goiano. 2012a.
- CHAVES, T. H.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SIQUEIRA, V. C.; SMANIOTTO, T. A. S.; SOUSA, K. A. Calor latente de vaporização de sementes de pinhão-manso. I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Campus Rio Verde do I. F. Goiano. 2012b.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of food: Part 1 - a review. J. Food Technol., v. 13, n. 3, p. 159-174, Jun. 1978.
- 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. Rev. Ceres, Viçosa, v. 57, n.5, p. 595-601. 2010.
- GAVA, A.J.; SILVA, C.A.B.; FRIAS, J.B.G. Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações. São Paulo: Nobel. 2008.
- GONELI, A. L. D. Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e armazenamento. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). 186p. UFV, 2008
- GONELI, A.L.D., CORRÊA P.C., SILVA, F. S., MIRANDA, G.V. Efeito do teor de impurezas nas propriedades físicas de sementes de milho. 32º Congresso Brasileiro De Engenharia Agrícola, Goiânia. 2003.
- MC MINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpyentropy compensation in sorption phenomena of starch materials. Journal of Food Engineering, 38:505-510. 2005.
- NAYAK, L.; PANDEY, J. P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. Journal of the Institution of Engineers, 80:43-45. 2000.
- OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri, SP: Manole, 612. 2006.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. S.; CAMPOS, R. C.; CHAVES, T. H. Cinética de secagem dos grãos de milho. Revista Brasileira de Milho e Sorgo, v.11, n.2, p. 190-201. 2012.
- 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. p. 223-309. 1995.
- SANT'ANNA, L. C. Avaliação da composição físico-química da semente de abóbora (*Curcubita pepo*) e do efeito do seu consumo sobre o dano oxidativo hepático de ratos (*Rattus norvegicus*). 2005. 69. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2005.
- SILVA M. M.; GOUVEIA, J.P.G. DE; ALMEIDA, F. DE A.C.. Desorção e calor isostérico em polpa de manga. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.1, p.123-127. 2002.
- TELIS, V. R. N.; GABAS A. L.; MENEGALLI F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. Thermochimica Acta, Higashi-Hiroshima, v.343, n. 1-2, 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 potatoes at four temperatures. Journal of Food Engineering, v.14, n.1. 1991.