



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DURANTE A SECAGEM DE GRÃOS E FRUTOS DE AMENDOIM

**Willian Dias Araújo<sup>1</sup>; André Luís Duarte Goneli<sup>2</sup>; Elton Aparecido Siqueira Martins<sup>3</sup>; Cesar Pedro Hartmann Filho<sup>3</sup>; Murilo Henrique Rojas dos Santos<sup>4</sup>; Alexandre Alves Gonçalves<sup>5</sup>**

UFGD/FCA – Caixa Postal 533, 79.804-970 – Dourados – MS, E-mail: murilorojas@hotmail.com

<sup>1</sup>Mestre em Agronomia. <sup>2</sup>Professor FCA, Bolsista PQ CNPq. <sup>3</sup>Aluno de Pós Graduação. <sup>4</sup>Aluno de Graduação em Agronomia. <sup>5</sup>Aluno de Graduação em Engenharia Agrícola.

### RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi determinar os parâmetros termodinâmicos durante a secagem de grãos e frutos de amendoim. Foram utilizados frutos e grãos de amendoim, colhidos com teor de água inicial de, aproximadamente, 0,56 e 0,59 decimal b.s, respectivamente, cultivadas na Fazenda Experimental, da Universidade Federal da Grande Dourados, localizada no município de Dourados - MS. Os teores de água dos produtos foram determinados pelo método gravimétrico em estufa, a  $105 \pm 1$  °C, durante 24h, em duas repetições. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até o mesmo atingir o teor de água final de, aproximadamente, 0,04 decimal b.s, com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01 g. A secagem dos frutos e grãos de amendoim foram realizadas, em estufa de circulação forçada de ar, para diferentes condições controladas de temperatura (40, 50, 60 e 70 °C). De acordo com os resultados encontrados, verifica-se que o aumento da temperatura do ar de secagem promoveu: a) o aumento do coeficiente de difusão tanto do fruto quanto do grão de amendoim; b) o aumento da energia livre de Gibbs, enquanto a entalpia e a entropia decresceram para o fruto e o grão de amendoim.

**Palavras chave:** Secagem, difusão, entalpia.

## INTRODUÇÃO

Assim como a maioria dos produtos agrícolas, o amendoim é normalmente colhido com teor de água inadequado para uma correta e eficiente conservação. Com isso, a redução da quantidade de água do material deve ser conduzida com a finalidade de se reduzir a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem no produto durante o armazenamento.

A secagem é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e estabilidade dos produtos agrícolas, porque reduz a quantidade de água livre, responsável pelas principais atividades metabólicas e desenvolvimento de microrganismos nos produtos agrícolas, proporcionando períodos maiores de conservação dos alimentos (ANDRADE et al., 2003). Resende et al. (2010), também apontam a secagem como um importante processo na conservação dos produtos agrícolas, baseando-se no fato que, microrganismos, enzimas e todos os mecanismos metabólicos dependem do teor de água para realizar suas atividades.

Além das informações fornecidas através do modelo da difusão, outro conhecimento muito importante está relacionado com as propriedades termodinâmicas dos produtos agrícolas durante o processo de secagem. Estas propriedades são capazes de gerar informações, as quais podem servir de embasamento no desenvolvimento de projetos e equipamentos de secagem, nos cálculos de energia requerida para o desencadeamento do processo, para caracterizar o comportamento da água adsorvida, para avaliar detalhadamente as pequenas estruturas dos alimentos e para estudar os fenômenos físicos ocorridos na superfície dos materiais.

As propriedades termodinâmicas podem ser usadas para estimar a mínima quantidade de energia requerida na secagem. De acordo com Kaya e Kahyaoglu (2006), as propriedades termodinâmicas são calculadas através de isotermas de sorção, onde se podem quantificar os valores de entalpia e entropia, que são fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de secagem.

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

A energia livre de Gibbs pode indicar o quanto à água esta ligada ao produto além de fornecer um critério de avaliação sobre a remoção desse fluido. A espontaneidade do processo de secagem está diretamente relacionada com os valores de energia livre de Gibbs, ou seja, se os valores forem negativos o processo é caracterizado como espontâneo, mas se os valores forem positivos o processo torna-se não-espontâneo (TELIS et al., 2000). De acordo com Nayak e Pandey (2000), a energia livre de Gibbs entra em equilíbrio quando suas magnitudes forem zero. Durante a secagem a energia livre de Gibbs é definida como a energia requerida para que as moléculas de água na forma de vapor sejam transferidas para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa energia é considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de desorção ou o de adsorção.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo determinar as propriedades termodinâmicas dos grãos e frutos de amendoim durante a secagem.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas da Faculdade de Ciências Agrárias, pertencente à Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), localizada no município de Dourados, MS.

Foram utilizados frutos e grãos de amendoim da cultivar IAC 505, do grupo vegetativo e comercial Runner, o qual foi cultivado na Fazenda Experimental da UFGD. Com o objetivo de garantir a qualidade dos produtos, todos os tratamentos culturais recorrentes a cultura do amendoim foram realizados, como o controle de pragas, doenças e plantas invasoras.

Os frutos de amendoim foram colhidos manualmente, para evitar qualquer tipo de influência no produto, com posterior seleção dos frutos, onde procurou-se retirar todos aqueles defeituosos, no intuito de evitar qualquer tipo de influência indesejável que pudesse interferir nos resultados da pesquisa. Posteriormente os grãos foram debulhados manualmente dos frutos, seguindo o mesmo critério de seleção anteriormente aplicado.

Após a colheita, os frutos apresentaram teores de água próximos a 0,56 decimal b.s., e os grãos apresentaram um teor de água de aproximadamente 0,59 decimal b.s. Os teores de água dos produtos foram determinados pelo método gravimétrico em estufa, a  $105 \pm 1$  °C, durante 24h, em duas repetições (Brasil, 2009).

A secagem dos produtos em camada delgada foi realizada para diferentes condições controladas de temperatura (40, 50, 60 e 70°C), e respectivas umidades relativas (19, 12, 7 e 6%). Foram colocadas no interior do equipamento, para cada tratamento, duas bandejas

metálicas com diâmetro de 30 cm, contendo fundo telado para permitir a passagem do ar através da camada delgada do produto. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente foram monitoradas com o auxílio de três psicrômetro instalados no ambiente onde a estufa se encontrava.

A redução do teor de água dos grãos e frutos de amendoim durante a secagem foi acompanhada com o uso de uma balança com resolução de 0,01g pelo método gravimétrico. Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente, onde o espaçamento entre as leituras foi controlado pela diferença de massa entre uma leitura e outra (conhecendo-se o teor de água inicial), evitando diferenças elevadas de teor de água entre as leituras. O teor de água considerado como ponto final da secagem, para fins de modelagem matemática, foi de, aproximadamente, 0,04 decimal b.s. para os frutos e grãos de amendoim.

O coeficiente de difusão efetivo dos grãos e frutos de amendoim, para as diferentes condições de secagem (40, 50, 60 e 70°C), foi calculado utilizando a Equação 1, baseado na teoria da difusão líquida. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica do produto como esférica e com aproximação de oito termos.

O modelo de difusão efetivo para a forma geométrica esférica, considerando o raio equivalente dos grãos como 6,14 mm e dos frutos 8,97 mm, foi obtido por regressão não linear, a partir da seguinte equação:

$$RU = \frac{U^* - U_e^*}{U_i^* - U_e^*} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n_t=1}^{\infty} \frac{1}{n_t^2} \exp \left[ -\frac{n_t^2 \cdot \pi^2 \cdot D_i \cdot \theta}{9} \cdot \left( \frac{3}{R_e} \right)^2 \right] \quad (1)$$

em que:

$D_i$ : coeficiente de difusão,  $m^2 s^{-1}$ ;

$R_e$ : distância radial até a superfície, m; e

$n_t$ : número de termos;

Para o cálculo do raio equivalente utilizado no modelo de difusão efetivo (Equação 1), fez-se a medição dos três eixos ortogonais dos grãos e frutos de amendoim, quais sejam: comprimento (a), largura (b) e espessura (c). Com auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, 60 grãos e 60 frutos foram escolhidos aleatoriamente e medidos. O

volume de cada grão e fruto foi calculado com base nos diâmetros perpendiculares, segundo a Equação 2, descrita por Mohsenin (1986), como:

$$V = \pi \left( \frac{a.b.c}{6} \right) \quad (2)$$

em que:

V: volume, mm<sup>3</sup>;

a: comprimento, mm;

b: largura, mm; e

c: espessura, mm.

Para avaliar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita na Equação 2:

$$D_i = D_o \exp \left( \frac{E_a}{R T_a} \right) \quad (2)$$

em que:

D<sub>o</sub> - fator pré-exponencial;

R - constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>;

E<sub>a</sub> - energia de ativação, KJ mol<sup>-1</sup>

T<sub>a</sub> - temperatura absoluta, K;

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem dos grãos e frutos de amendoim, foram determinadas através do método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009), de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta h = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta s = R \left( \ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (5)$$

em que:

$\Delta h$  : entalpia específica,  $\text{J mol}^{-1}$ ;

$\Delta s$  : entropia específica,  $\text{J mol}^{-1}\text{k}^{-1}$ ;

$\Delta G$  : energia livre de Gibbs,  $\text{J mol}^{-1}$ ;

$k_B$  : constante de Boltzmann,  $1,38 \times 10^{-23} \text{ Jk}^{-1}$ ; e

$h_P$  : constante de Planck,  $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas tabelas 1 e 2, são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetivo obtidos durante a secagem dos grãos e frutos de amendoim, respectivamente, para diferentes condições de temperatura do ar (40, 50, 60 e 70°C).

**Tabela 1.** Coeficientes de difusão efetivo ajustados às diferentes temperaturas de secagem em camada fina dos grãos de amendoim.

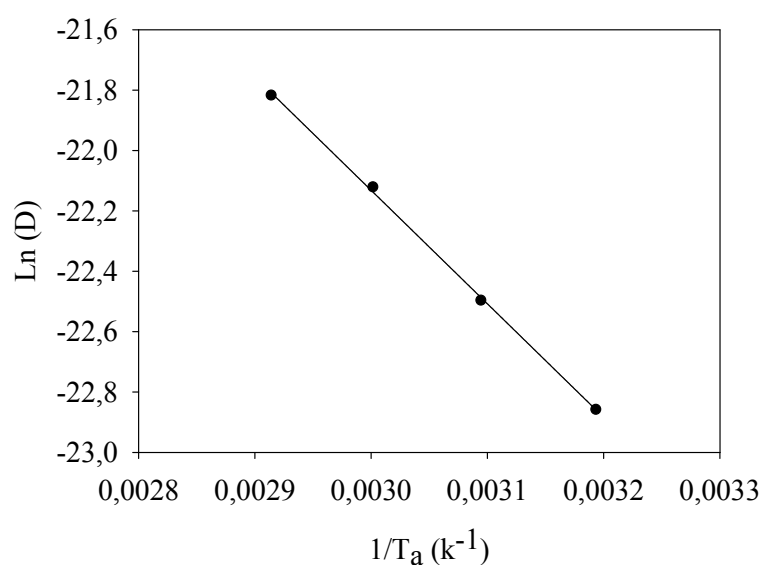
Temperatura (°C)	$D \times 10^{-10} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	SE (adimensional)	$R^2$ (%)
40	1,1831	0,0549	0,9677
50	1,6988	0,0413	0,9775
60	2,4724	0,0420	0,9773
70	3,3502	0,0061	0,9805

**Tabela 2.** Coeficientes de difusão efetivo ajustados às diferentes temperaturas de secagem em camada fina dos frutos de amendoim.

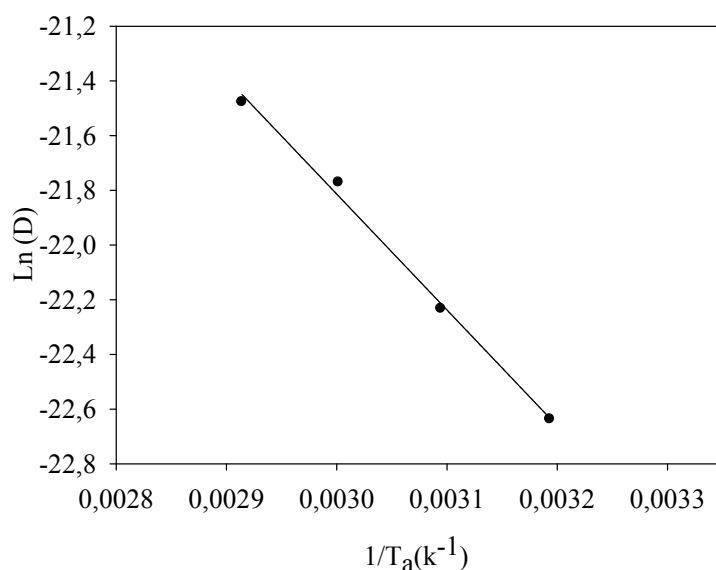
Temperatura (°C)	$D \times 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	SE (adimensional)	R <sup>2</sup> (%)
40	1,4760	0,0689	0,9655
50	2,2108	0,0643	0,9661
60	3,5081	0,0804	0,9540
70	4,7062	0,0633	0,9698

Podemos observar nas tabelas 1 e 2, que os valores do coeficiente de difusão efetivo dos grãos e frutos de amendoim, respectivamente, aumentam com o incremento da temperatura do ar de secagem. O aumento da temperatura promove a redução da viscosidade da água que é uma medida de resistência, com isso ocorrem alterações na difusão da água nos capilares dos produtos, tornando favorável o caminhamento desse fluido do interior para as extremidades dos grãos e frutos de amendoim. Quando se eleva a temperatura acaba havendo aumento nas vibrações moleculares da água, e isso contribui para que difusão ocorra mais rapidamente (GONELI et al., 2007). Normalmente o coeficiente de difusão efetivo é utilizado, devido à complexidade além de limitadas informações a respeito do movimento da água no interior dos alimentos durante a secagem.

As Figuras 1 e 2 mostram os valores de  $\ln(D)$  em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/K^{-1}$ ) obtidos para os grãos e frutos de amendoim, respectivamente.



**Figura 5.** Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem dos grãos de amendoim.



**Figura 6.** Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem dos frutos de amendoim.

Observa-se nas Figuras 5 e 6, que os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram linearmente sua dependência com relação à temperatura do ar de secagem, concordando com os resultados relatados por Costa et al. (2011) e Faria et al., (2012). A inclinação da curva da representação de Arrhenius fornece a relação  $E_a/R$ , enquanto a sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de  $D_0$ .

As Equações a seguir, apresentam os coeficientes da equação de Arrhenius ajustadas para o coeficiente de difusão efetivo dos grãos e frutos de amendoim, respectivamente, calculados de acordo com a Equação 16.

$$D_i = 1,9416 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{31.266,7998}{R T_a}\right) \quad (6)$$

$$D_i = 1,1211 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{35.244,7088}{R T_a}\right) \quad (7)$$

Podemos observar nas Equações 6 e 7 que, no presente trabalho, a energia de ativação para a difusão líquida durante a secagem foi de aproximadamente 31,27 e 35,24 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente para grãos e frutos de amendoim, na faixa de temperatura estudada (40, 50, 60 e 70°C). Corrêa et al. (2007b), admitem que a energia de ativação indica a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no



interior do produto, uma vez que, nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade da água no produto.

Na Tabela 3 podemos observar os valores das propriedades termodinâmicas (entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs) encontradas no processo de secagem dos grãos e frutos de amendoim em diferentes temperaturas.

**Tabela 3.** Propriedades termodinâmicas do processo de secagem dos grãos e frutos de amendoim

Temperatura (°C)	Grãos			Frutos		
	$\Delta h$	$\Delta s$	$\Delta G$	$\Delta h$	$\Delta s$	$\Delta G$
	kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>			kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>		
40	28,6632	-0,1824	85,7733	32,6411	-0,1678	85,1860
50	28,5800	-0,1826	87,5983	32,5580	-0,1681	86,8652
60	28,4969	-0,1829	89,4258	32,4748	-0,1683	88,5470
70	28,4138	-0,1831	91,2559	32,3917	-0,1686	90,2313

Os valores de entalpia sofreram redução durante a secagem dos grãos e frutos de amendoim, com o aumento da temperatura do ar (Tabela 3). Corrêa et al. (2010), trabalhando com café também observaram comportamento semelhante quanto a entalpia. Esse comportamento era esperado, uma vez que, imaginado o grão e o fruto de amendoim como um sistema termodinâmico, o aumento da temperatura do ar de secagem promove aumento da pressão parcial de vapor de água nos produtos, enquanto a do ar permanece constante. Assim, ocorre o aumento na velocidade da difusão de água do interior para a superfície do grão e do fruto e, conseqüentemente, perda de água dos produtos por dessorção. A energia necessária para a retirada da água dos produtos, que na secagem ocorre por difusão, é composta pela entalpia de vaporização da água livre e a entalpia de vaporização da água no produto ou calor isostérico (GONELI et al., 2010). Uma vez que em todas as temperaturas do ar utilizadas a variação do teor de água inicial e final foi à mesma, a energia necessária para quebrar as ligações da água com água e água com superfície adsorvente (calor isostérico) foi constante, ocorrendo variação somente na entalpia de vaporização da água livre. Com o aumento da temperatura e conseqüente aumento da pressão parcial de vapor da água no interior do grão ocorre redução na entalpia de vaporização da água livre, e, portanto, no balanço de entalpia

final, com a elevação da temperatura do ar de secagem ocorre redução na entalpia do processo de difusão de água no produto durante a secagem.

Analisando o comportamento da entropia na tabela 3, observa-se que, tanto para os grãos bem como para os frutos de amendoim, esta propriedade termodinâmica comportou-se de forma similar à entalpia, onde seus valores foram reduzidos com o aumento da temperatura. A entropia é uma grandeza termodinâmica ligada ao grau de desordem, onde seus valores se elevam durante um processo natural em um sistema isolado (GONELI et al., 2010). Com a elevação da temperatura do ar de secagem e consequente aumento na pressão parcial de vapor da água no produto, também ocorre aumento na excitação das moléculas de e redução da viscosidade da água, fatores que combinados propiciam o aumento da velocidade do processo de difusão de água e redução da entropia no processo. Os valores negativos da entropia podem estar atribuídos à existência de adsorção química e ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

Ainda na tabela 3, observa-se que, para os grãos e frutos do amendoim, houve aumento nos valores da energia livre de Gibbs, proporcionalmente ao aumento da temperatura do ar de secagem. Conforme já discutido anteriormente para entalpia e entropia, o aumento da temperatura do ar de secagem promove aumento na difusão de água para a superfície do produto, indicando maior trabalho realizado. A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica responsável por quantificar a máxima energia liberada em um processo sendo que, em condições de temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs pode servir de indicativo quanto ao trabalho útil realizado (NKOLO MEZE'E et al., 2008). Os valores positivos indicam que nas condições em que o presente trabalho foi realizado, a difusão de água no produto não foi espontânea e que houve consumo de energia do meio para que ocorresse a reação.

## CONCLUSÕES

O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem e esta relação pode ser descrita pela equação de Arrhenius.

A entalpia específica e a entropia específica tiveram seus valores reduzidos com o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto a energia livre de Gibbs teve seus valores aumentados.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, S. A. et al. Desidratação osmótica do jenipapo (*Genipa americana* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 02, p. 276-281, 2003.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, p. 395, 2009.
- 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**, v. 57, n.5, p. 595-601, 2010.
- CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A.P.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*phaseolus vulgaris* l.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.501-507, 2007b.
- GONELI, A. L. D.; CORREA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.135-140, 2007.
- GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASAE**, 53:191-197. 2010.
- JIDEANI, V.A.; MPOTOKWANA, S.M. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 182–188. 2009.
- KAYA, S.; KAHYAOGLU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 2, p. 139–147, 2006.
- MCMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, 38:505–510. 2005.
- MOREIRA R.; CHENLO, F.; TORRES, M.D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, 88:514-521. 2008.
- MOSHENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, p. 841, 1986.
- 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.
- 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**, 468:1–5. 2008.

RESENDE, O.; RODRIGUES, S.; SIQUEIRA, V.C.; ARCANJO, R.V. Cinética da secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de chão batido. **Acta Amazonica**, v.40, n 2, p. 247 – 256, 2010.

TELIS VRN, G.A.L.; MENEGALLI, F.C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, 343:49–56. 2000.