



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE SEMENTES DE AZEVÉM (*Lolium multiflorum* L.)

FLORES*¹, C. G.; KANAAN², A. F. OLIVEIRA³, J. C. P.; ALMEIDA⁴, A. R. F.

¹Aluno EQ/UNIPAMPA ²Mestrando do PPEng/UNIPAMPA ³Pesquisador EMBRAPA,
⁴Professor da EQ e PPEng/ UNIPAMPA
Engenharia Química (EQ) e Pós Graduação em Engenharia (PPEng) – UNIPAMPA
Travessa 45, n° 1650 – Bairro Malafaia – Bagé, RS – CEP 96413-170
e-mail: andre.almeida@unipampa.edu.br

RESUMO - Visando uma futura análise do processo de secagem, este trabalho teve como objetivo obter as curvas de isotermas de dessorção de sementes de azevém (*Lolium multiflorum* L.) nas temperaturas de 40 e 60 °C. Os experimentos foram feitos através do método gravimétrico estático com o uso soluções de ácido sulfúrico em onze diferentes concentrações que garantiram a variação da umidade relativa de 5 a 89 %. O sistema foi armazenado em estufa até atingir o equilíbrio mássico no décimo quarto dia. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos de BET, GAB, Oswin, Peleg e Henderson. Os resultados obtidos mostraram que os valores da umidade de equilíbrio possuem uma forte dependência com a temperatura. Também verificou-se que os modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Oswin, com coeficientes de determinação acima de 0,99.

Palavras chave: FORRAGEIRA, SECAGEM, MODELOS MATEMÁTICOS

INTRODUÇÃO

Segundo Mota *et al.*; (1981), no Rio Grande do Sul, aproximadamente 61 % da cobertura vegetal é composta por pastagens nativas, que apresentam crescimento vegetativo nas estações quentes. Porém, nas estações frias ocorre uma redução na produção e torna-se necessário a implementação de forrageiras. Uma alternativa para suprir esta demanda é o azevém (*Lolium multiflorum* L.), uma forrageira de clima temperado e com boa adaptabilidade às condições climáticas do estado.

Apesar disto, o azevém (*Lolium multiflorum* L.) apresenta um fator limitante para a implementação de pastagens devido ao

baixo índice de germinação das sementes (faixa de 60 a 70 %). Isto ocorre devido à baixa qualidade das sementes, fato que está vinculado ao processo de beneficiamento, que tem como etapa limitante a secagem.

De acordo com Strumillo e Kudra (1986) a secagem é definida como a remoção de líquido de um sólido por evaporação. Nos processos de secagem, o material úmido é colocado em contato com o ar insaturado e como resultado disso se tem uma transferência simultânea de calor e de massa com diminuição do conteúdo de umidade do material e umidificação do ar. Assim, dois estágios definem o processo total de secagem,

o aquecimento do material e a evaporação de umidade até alcançar a umidade de equilíbrio.

Segundo Ferrari Filho (2011), as principais vantagens da secagem são a possibilidade de antecipação da colheita, reduzindo as perdas no campo ocasionadas por condições climáticas indesejáveis e/ou pelo ataque de roedores, insetos, pássaros e microorganismos. A colheita antecipada também possibilita aos produtores obterem preços pelos produtos quando a comercialização ocorrer em épocas de entressafra. Permite também a formação de estoques reguladores de mercado e a oferta de produtos de alta qualidade, no caso de grãos pelas características organolépticas e nutricionais e, no caso das sementes, pela alta porcentagem de germinação e vigor.

Para Goneli (2008) a vida útil de muitos produtos pode ser determinada através do processo de secagem e armazenamento. Nestes processos, o conhecimento da relação entre a umidade do material e a umidade relativa do ar é essencial.

Diversos autores, tais como Samaniego-Esguerra *et al.* (1991), Morey *et al.* (1995), Chen e Jayas (1998), afirmam que os valores de umidade de equilíbrio dos produtos biológicos dependem da espécie, da variedade, do teor de umidade inicial e principalmente da temperatura e umidade relativa do ambiente em que se encontram. Para Figueirêdo e Queiroz (2007), o estudo da atividade de água pode ser feito mediante a avaliação de isotermas.

Segundo Park *et al.* (2008), uma isoterma de sorção pode ser de adsorção ou de dessorção. Tem-se a isoterma de adsorção quando um material mais seco é colocado em várias atmosferas, aumentando a umidade relativa e medindo o aumento de peso devido ao ganho de água. A isoterma de dessorção é quando o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso, devido à saída de água. A isoterma de dessorção possui valores de umidade de equilíbrio superiores aos da isoterma de adsorção, a um determinado valor de atividade de água.

De acordo com o que foi exposto, o presente trabalho teve como principal objetivo

principal obter as curvas de isotermas de dessorção de sementes de azevém (*Lolium multiflorum* L.) nas temperaturas de 40 e 60 °C. A justificativa para o presente estudo está na aplicação das informações obtidas neste trabalho em um futuro estudo sobre o processo de secagem dessas sementes em secadores de leito fixo.

Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas sementes de azevém, *Lolium multiflorum* L., obtidas na cidade de Bagé/RS. As sementes foram adquiridas de uma só vez com o objetivo de ter um material pertencente ao mesmo lote, sendo assim, com características e composição mais próximas.

Devido à dificuldade de se obter as sementes na época de colheita, situação ideal para o estudo das isotermas de dessorção, adquiriu-se estas prontas para o plantio, isto é, secas até o teor de umidade comercial. Devido a isto, foi necessário realizar o processo de reumidificação das sementes.

O processo de reumidificação foi realizado de acordo com a metodologia de saturação proposta por Arnost Jr. (1997). Essa consistiu em expor as sementes em ambiente fechado e saturado sob uma temperatura de 35 °C. O equipamento utilizado para promover o ambiente fechado e saturado foi um banho termostatizado.

Foi utilizada na reumidificação das sementes uma camada de aproximadamente 2 cm, dispostas em um suporte de fundo telado para facilitar o processo de transferência de massa. No processo de reumidificação, foi determinado a cada doze horas de processo o teor de umidade das sementes através do método gravimétrico recomendado pela Association of Official Analytical Chemists - AOAC, (1997). Neste trabalho, o estudo da reumidificação foi efetuado em duplicata para garantir a reprodutibilidade dos dados.

As isotermas de dessorção foram determinadas através do método gravimétrico estático, utilizando-se soluções de ácido sulfúrico em onze diferentes concentrações que garantiram a variação da umidade relativa de 5 a 89 %. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 40 e 60 °C.

Cada análise foi realizada em triplicata, utilizando-se recipientes de vidros hermeticamente fechados, suporte e cadinho de plástico.

No interior de cada recipiente foi inserido 30 mL das soluções de ácido sulfúrico. Também foi inserido em cada cadinho de plástico aproximadamente 1 g de sementes de azevém reumidificado através da metodologia estudada. Os recipientes de vidros hermeticamente fechados foram colocados em estufa de circulação forçada sob temperaturas de 40 e 60 °C, sendo realizadas pesagens do cadinho plástico no primeiro, sétimo, décimo e décimo quarto dia de experimento. Essas pesagens foram feitas com o objetivo de verificar o equilíbrio mássico para cada atmosfera estudada. Com o equilíbrio térmico alcançado no décimo quarto dia, determinou-se o teor de umidade das sementes através do método gravimétrico recomendado pela Association of Official Analytical Chemists - AOAC, (1997).

Os resultados obtidos nas isotermas foram analisados através do ajuste dos dados experimentais aos modelos de BET, GAB, Oswin, Peleg e Hederson.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o estudo do processo de reumidificação das sementes de azevém adquiridas no mercado local.

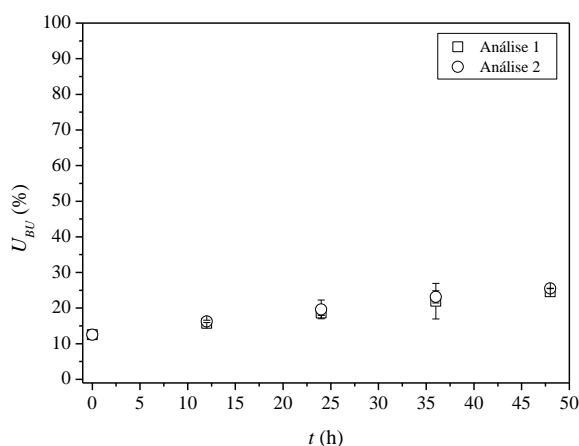


Figura 1 – Umidade em base úmida em função do tempo.

Observa-se na Figura 1 que o processo de reumidificação foi eficiente, visto que permitiu elevar o teor de umidade das

sementes de aproximadamente 12 % em base úmida para valores de aproximadamente 25 % em base úmida. Ao analisar estes resultados é verificado que estes valores são bastante próximos aos encontrados em sementes recém colhidas e que passaram pelo processo de limpeza (Maia, 1995).

Outro aspecto importante a se salientar é que qualquer processo de reumidificação é também um tratamento de envelhecimento das sementes. Portanto, é necessário que o processo de reumidificação não seja aplicado por longos períodos devido ao efeito combinado tempo-temperatura-umidade poder reduzir a capacidade de germinação em virtude do envelhecimento. No caso deste trabalho, tempos de reumidificação superiores a 48 h provocaram o ataque de fungos e micro-organismos que inviabilizaram o uso das amostras. Por conta disso, todos os processos de reumidificação efetuados nas sementes para os estudos das isotermas de dessorção foram feitos na temperatura de 35 °C e no tempo de 48 horas.

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de isoterma do tipo BET, GAB, Oswin, Peleg e Henderson. Também nessa tabela é apresentado os respectivos coeficientes de determinação (R^2) para cada modelo ajustado aos dados experimentais.

Analisando-se a Tabela 1, para o coeficiente de determinação, percebe-se que o modelo de Oswin foi o que descreveu melhor as isotermas de azevém nas temperaturas estudadas. Este fato pode ter ocorrido devido a este modelo basear-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal, apresentando vantagens sobre os modelos cinéticos de BET e GAB, tendo somente duas constantes linearização. Os parâmetros de ajuste para o modelo de Oswin encontrados neste estudo estão de acordo com a literatura, visto que Blahovec (2004) indica valores de $a > 0$ e valores de $1 \geq b > 0$.

Baseando-se no coeficiente de determinação, o modelo que foi utilizado para o ajuste das isotermas de dessorção das sementes de azevém reumidificadas foi o de Oswin, cujas curvas experimentais e ajustadas pelo respectivo modelo são apresentadas na Figura 2.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros calculados a partir do ajuste dos modelos de BET, GAB, Oswin, Peleg e Henderson.

Modelo	Parâmetro	Valor a 40 °C	R ²
BET	X_m	0,05831	0,981
	C	405,7069	
	n	47,14244	
GAB	X_m	0,0713	0,993
	C	67,859	
	k	0,7635	
Oswin	a	0,1173	0,993
	b	0,3046	
	k_1	0,2937	
Peleg	n_1	0,1255	0,991
	k_2	3,8879	
	n_2	0,1538	
Hederson	a	76,2847	0,964
	b	2,24654	
Modelo	Parâmetro	Valor a 60 °C	R ²
BET	X_m	0,04381	0,971
	C	59,2552	
	n	8,51261	
GAB	X_m	0,05498	0,993
	C	27,4597	
	k	0,7954	
Oswin	a	0,08866	0,997
	b	0,35761	
	k_1	0,1257	
Peleg	n_1	0,5050	0,993
	k_2	0,1744	
	n_2	7,6803	
Hederson	a	52,4121	0,975
	b	1,82443	

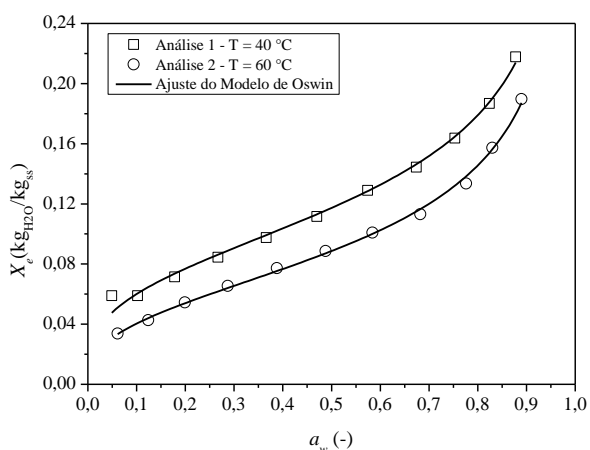


Figura 2 – Isotherma do azevém para as temperaturas de 40 e 60 °C ajustadas ao modelo de Oswin.

Verifica-se na Figura 2 que para um mesmo valor atividade de água o aumento da temperatura promove redução do teor de água de equilíbrio, seguindo a tendência da maioria dos produtos agrícolas. Este comportamento é, geralmente, atribuído a uma redução no número de sítios ativos devido a mudanças químicas e físicas provocada pela variação da temperatura. Além disso, observando-se que a isoterma do azevém, é do tipo II, seguindo a classificação de Brunauer de 1938. A forma sigmoidal da classificação do tipo II é característica de isotermas de produtos orgânicos. Essa classificação, que é característica de produtos agrícolas, também foi obtida nos trabalhos de Souza *et al* (2013) e Almeida *et al* (1999). Este tipo de isoterma resulta de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacidade de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar.

CONCLUSÃO

No estudo das isotermas de dessorção, pode-se concluir que a forma da isoterma na qual as sementes de azevém (*Lolium multiflorum* L.) seguem é a do tipo II da classificação de Brunauer de 1938. Também pode-se concluir nesse estudo, que o modelo matemático que melhor representou as isotermas nas temperaturas de 40 e 60 °C foi de Oswin com um coeficiente de determinação acima de 0,99.

NOMENCLATURA

Símbolo	Notação	Unidade
a	Constante de modelo	[-]
a_w	Atividade da água	[-]
B	Constante de modelo	[-]
C	Constante de modelo	[-]
K	Constante de modelo	[-]
k_1	Constante de modelo	[-]
k_2	Constante de modelo	[-]
N	Constante de modelo	[-]
n_1	Constante de modelo	[-]
n_2	Constante de modelo	[-]
T	Tempo	[T]
U_{BU}	Umidade base úmida	[-]

x_e	Umidade de equilíbrio	[MM ⁻¹]
X_m	Umidade da monocamada do material	[MM ⁻¹]

REFERÊNCIAS

ARNOSTI JÚNIOR, S. Desenvolvimento de um Secador Transportador do Tipo Esteira com Escoamentos Cruzados e Caracterização de Sementes de Gramíneas. In: FUMAGALLI, F. Estudo da Transferência de Calor e Massa na Secagem das Sementes de *Brachiária brizantha*. 2007. 5-8p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, 2007.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 16. ed. Washington, 1997.

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *Journal of Food Engineering*, v. 65, p. 489-495, 2004.

CHEN, C.; JAYAS, D. S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. In: VIEIRA, H. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas se adsorção de umidade da pitanga em pó. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v. 07, n. 1, 2007.

FERRARI FILHO, E. Métodos e temperaturas de secagem sobre a qualidade físico-química e microbiológica de grãos de milho no armazenamento. 2011. 5p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

GONELI, A. L. D. Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis L.*) durante a secagem e o armazenamento. 2008. 199p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 2008.

MAIA, M. S. Secagem de sementes de azevém anual (*Lolium multiflorum*) com ar ambiente forçado. 1995. 108p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Pelotas, 1995.

MOREY, V. W. F.; MERONUCK, R. A.; LANG, J. P. Relationship between equilibrium relative humidity and deterioration of shelled corn. *Journal Transactions of ASAE*, v. 38, n. 4, p. 1139-1145, 1995.

MOTA, F. S.; BERNY, Z. B.; MOTA, J. F. A. S. Índice climático de crescimento de pastagens naturais no Rio Grande do Sul. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 16, n. 4, p. 453-472, 1981.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Considerações termodinâmicas das isotermas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 10, n. 1, p. 83-94, 2008.

SAMANIEGO-ESGUERRA, C. M.; BOAG, I. F.; ROBERTSON, G. L. Comparison of regression methods for fitting the Gab model to the moisture isotherms of some dried fruit and vegetables. In: VIEIRA, H. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotermas se adsorção de umidade da pitanga em pó. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, Campina Grande, v. 7, n. 1, 2007.

STRUMILLO, C. Z.; KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. In: OLIVEIRA, E. G. Secagem de *Spirulina platensis*: análise das técnicas de leito de jorro e camada delgada. 2006. 23-24p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a UNIPAMPA/Bagé e EMBRAPA/ Pecuária Sul pela infra-estrutura disponibilizada e ao CNPq e a CAPES pela concessão das bolsas.