



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

DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE SORÇÃO DA PIMENTA-DO-REINO

RAMALHO*¹, A.P.S.; LIRA², T.S, BACELOS², M. S.

¹Aluna do DETEC/UFES ² Professor DETEC/UFES

Departamento de Engenharias e Tecnologia - Universidade Federal do Espírito Santo

Endereço – UFES/ Ceunes, Rodovia BR 101 Norte, km 60, Bairro Litorâneo, CEP. 29.932-540, RJ,
email: marcelo.bacelos@ufes.br

RESUMO - Devido ao elevado cultivo de pimenta-do-reino no Norte Espírito Santo é necessário o estabelecimento de condições ótimas de secagem e armazenamento do produto. Para tal, é de suma importância o conhecimento das isotermas de equilíbrio destas sementes. Por isso, este trabalho teve como objetivo obter os dados de umidade de equilíbrio da pimenta-do-reino e ajustá-los aos principais modelos existentes na literatura. Através do método gravimétrico estático as isotermas foram determinadas empregando-se as temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C, dentro de uma ampla faixa de atividade de água (0,112-0,834). Os modelos de Henderson, Henderson-Thompson, Chen-Clayton e Halsey modificado foram testados para ajuste dos dados experimentais utilizando análise de regressão não-linear. As isotermas de adsorção exibiram comportamento do tipo II. Também, verificou-se que não houve efeito significativo da temperatura sobre os dados de umidade de equilíbrio. Com base na análise dos dados, verificou-se que o modelo de Chen-Clayton se ajustou melhor aos dados experimentais e o calor isostérico de adsorção da pimenta-do-reino diminuiu com o aumento da umidade de equilíbrio. Observou-se que o processo de adsorção é espontâneo para umidades acima de 0,08.

Palavras chave: secagem, regressão não linear, método gravimétrico.

INTRODUÇÃO

A pimenta-do-reino, *Piper Nigrum*, é uma planta nativa da Costa do Malabar, Índia, e seu fruto é uma famosa especiaria relatada desde quatro séculos A.C. em muitas partes do mundo. No mercado mundial de pimenta-do-reino, o Brasil ocupa posição de destaque, sendo responsável por aproximadamente 15% da produção do mundo. O Espírito Santo é o segundo maior produtor nacional, com desta-

que para a região norte do estado que é considerada um pólo tradicional de pimenta-do-reino. A cada ano, são produzidas 7,5 toneladas de pimenta-do-reino no estado, produto de exportação para todo o Brasil, além de Argentina, Europa e Estados Unidos. São Mateus representa 73,5% dessa produtividade, sendo o 1º município no ranking de produção nacional. A pimenta-do-reino é uma especiaria muito apreciada na culinária de diversos países, sendo usada como condimento e em in-

*Bolsista CNPq.

dústrias de carnes e conservas.

Para o armazenamento de grãos adequado, parte da água contida no grão, após a colheita, precisa ser removida. Ao diminuir o teor de água de um produto, reduz-se o risco de proliferação por microorganismos e a ocorrência de reações enzimáticas, preservando assim a qualidade e o valor nutritivo do mesmo. A secagem é uma das etapas mais importantes dentro do processamento de grãos, pois remove o excesso de água de forma a propiciar condições adequadas para o beneficiamento, armazenamento e comercialização do produto.

Com respeito à secagem de pimenta-do-reino, estudos sobre isothermas de equilíbrio de sorção e dessorção desempenham um papel importante sobre a qualidade do produto. Isso se deve ao fato de que por meio do conhecimento destas obtêm-se as condições ótimas do processo de secagem e estocagem.

Na literatura, vários trabalhos têm sido realizados na obtenção de dados de umidade e equilíbrio de diversos alimentos, analisando a adequação dos modelos semi-empíricos por meio do coeficiente de correlação (Leitão, 1983, para pimenta-do-reino; Barrozo, 1995, para grãos de soja; Kurozawa et al., 2005, para cogumelo do sol). Contudo, somente poucas pesquisas têm analisado a adequação dos modelos de isothermas de equilíbrio usando as técnicas não lineares de análise de parâmetros tais como as medidas de curvatura in-trínseca (IN) e paramétrica (PE) propostas por Bates e Watts, além do vício de Box.

Além disso, propriedades termodinâmicas, como o calor isostérico de sorção e entropia de sorção podem ser obtidos a partir das isothermas de sorção a diferentes temperaturas. O conhecimento do calor isostérico em função do teor de água de equilíbrio é essencial nos estudos de secagem e armazenamento de produtos agrícolas servindo para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem além de fornecer dados sobre o estado da água no produto.

Ante o exposto, o objetivo deste trabalho é determinar as isothermas de sorção da pimenta-do-reino e obter os valores do calor isostérico de sorção em função da umidade de equilíbrio.

METODOLOGIA

Materiais

O material estudado é a pimenta-do-reino (*Piper Nigrum*) negra pós-colheita. As amostras utilizadas são provenientes do processo de secagem ao sol. Na obtenção das isothermas de equilíbrio, as amostras são submetidas a 24 horas em estufa a 105° C, para que depois aproximadamente 2g de massa seca de pimenta-do-reino seja disposto em recipientes de polietileno. Tais amostras são submetidas a ambientes com umidade relativa controlada através do uso de um conjunto de soluções salinas específicas, conforme é mostrado no próximo item.

Método gravimétrico

O método gravimétrico estático (Rizvi, 1995) com uso de soluções salinas saturadas é empregado para determinar a umidade de equilíbrio das sementes de pimenta-do-reino secas em 20, 30, 40, 45 e 50 ° C. Os sais (KOH, LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, NaNO₂, NaCl e KCl) são escolhidos com base no trabalho de Barrozo (1995). Estes permitem que as amostras sejam submetidas uma ampla faixa de umidade relativa de 11,2 a 83,4%.

Procedimento experimental

As amostras de pimenta-do-reino são dispostas em recipientes de polietileno (copo plástico) e acondicionadas em frascos de vidro hermeticamente fechados, de 6,5cm de altura e 6cm de diâmetro interno, contendo as soluções salinas saturadas.

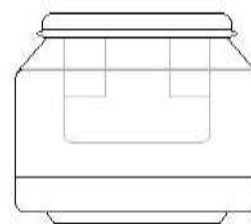


Figura 1 – Modelo de frasco e suporte de polietileno utilizados

Todos os ensaios são realizados em triplicata nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 ° C. O processo é acompanhado por meio da medida de massa das amostras a cada três dias, até que o equilíbrio seja estabelecido. O equilíbrio é comprovado através de três medidas

consecutivas, quando verifica-se que a massa das amostras não se altera significativamente.

Modelos de isotermas de equilíbrio

Baseando-se na literatura, os principais modelos semi-empíricos são escolhidos para análise dos dados experimentais. A Tabela mostra os modelos testados para prever os dados de umidade de equilíbrio de em função da umidade relativa e da temperatura.

Tabela 1. Modelos Semi Empíricos

| Equação | Referência |
|---|-----------------------|
| $M_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-aT_s} \right]^{1/b}$ | Henderson (1952) |
| $M_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-a(T_s + c)} \right]^{1/b}$ | Thompson (1968) |
| $M_{eq} = \frac{-1}{cT_s^d} \ln \left(\frac{\ln(UR)}{-aT_s^b} \right)$ | Chen e Clayton (1971) |
| $M_{eq} = \left[\frac{\exp(a - c \cdot T_s)}{-\ln(UR)} \right]^{1/b}$ | Osborn et al (1989) |

Em que M_{eq} é a umidade de equilíbrio do material (base seca), T_s é a temperatura do material, UR é a umidade relativa do ar e a , b e c são parâmetros de ajuste.

Análise estatística

A adequação dos modelos semi-empíricos é realizada por meio de técnicas de regressão não lineares, tais como: medidas de curvaturas propostas por Bates e Watts as quais são característica do modelo (intrínseca) ou do parâmetro (paramétrica) e vício de Box. Após ajuste dos modelos empíricos aos dados experimentais, as estimativas dos parâmetros são validadas estatisticamente com base em medidas de não linearidade. Para tanto, são analisados os vícios de Box e as medidas de curvatura de Bates e Watts, além das inferências estatísticas razão F e coeficiente de determinação R^2 .

Cálculo do calor isotérico e entropia de sorção

Para a determinação do calor isotérico (q_{st}) e da entropia de sorção (ΔS) da umidade contida no material para diferentes valores de temperatura e umidade relativa, utilizou-se o mesmo procedimento utilizado por Arrieche *et*

al.(2012). A Tabela 2 apresenta o equacionamento utilizado para determinar o calor isotérico e entropia de sorção.

O calor de sorção para cada conteúdo de umidade das partículas foi derivado da equação de Clausius-Clapeyron (1). Considerando que o calor de sorção é independente da temperatura e integrando a Equação 1, obtém-se a Equação 2.

Portanto, conhecendo a relação entre a umidade relativa e a_w e construindo um gráfico de $\ln(a_w)$ em função de $1/T$, pode-se de maneira prática obter o valor de q_{st} , através do coeficiente angular de uma reta obtida via regressão linear, uma vez que o valor de R é conhecido.

Tabela 2. Equações para o cálculo do calor isotérico e entropia de sorção

| Equações |
|---|
| $\left. \frac{\partial \ln(a_w)}{\partial (1/T)} \right _x = -\frac{Q_s - \lambda}{R} = -\frac{q_s}{R}$ (1) |
| $\ln(a_w) = -\frac{q_s}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$ (2) |
| $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ (3) |
| $\Delta G = RT \ln a_w$ (4) |
| $\ln a_w = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$ (5) |

O calor isotérico de sorção também pode ser obtido a partir de outra abordagem. A variação da entropia diferencial molar pode ser calculada pela equação de Gibbs-Helmholtz (3). Onde a energia livre é calculada por (4). Substituindo a Equação (3) na Equação (4) e rearranjando, obtém-se a Equação (5) que é similar à Equação (2), mas nesta forma com o termo referente à entropia de sorção (ΔS) explícito.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta a umidade de equilíbrio em função da atividade de água, parametrizada nas temperaturas de 20°, 30°, 40°, 50° e 60° C. Também, observa-se na figura 2 que as isotermas de adsorção da pimenta-do-reino são do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer (Brunauer et al.,

1938), este tipo é apresentado por isotermas de produtos orgânicos.

Analisando-se a Figura 2, nota-se que a umidade de equilíbrio aumenta com o acréscimo da atividade de água. Para a faixa de temperatura empregada (20° a 60°C), observa-se, também, que não há efeito significativo da temperatura sobre a umidade de equilíbrio. Resultados semelhantes são obtidos por Silva *et al.*(2010), para isotermas de adsorção do coentro desidratado e, também, por Alcântara *et al.*(2008), para isotermas de adsorção do pedúnculo seco de caju.

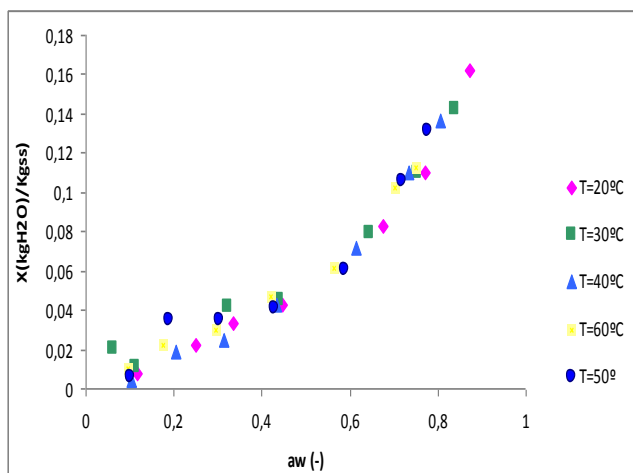


Figura 2, umidade de equilíbrio em função das temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60°

De acordo com Ferreira & Pena (2003), esse comportamento pode ser provavelmente explicado através de dois mecanismos: 1) o aumento da temperatura pode provocar modificações na estrutura física do produto, disponibilizando um número maior de sítios ativos com afinidade por moléculas de água; ou 2) pode provocar um aumento na solubilidade de solutos intrínsecos ao produto, fazendo com que um número maior de moléculas de água fique retido na monocamada.

Observa-se na Tabela 3 que de acordo com os resultados dos valores do coeficiente de determinação (R^2), o modelo de Chen-Clayton descreveu melhor as isotermas de adsorção da pimenta-do-reino, nas cinco temperaturas estudadas. Comparando-se os resultados das medidas de curvatura (IN) com o valor $1/2 \sqrt{F}$, nota-se que na maioria das equações a curvatura intrínseca não foi significativa ($IN < 1/2 \sqrt{F}$). Isto indica que a não

linearidade do “locus de solução” foi pequena. Com relação a curvatura paramétrica (PE), em todas as equações essa medida foi significativa ($PE > 1/2 \sqrt{F}$), demonstrando então que pelo menos um dos parâmetros, de cada uma dessas equações, apresenta um forte comportamento não linear. Além disso, os parâmetros de todas as equações apresentaram altos vícios de Box, também, indicando comportamento não linearidade significativo.

Comprova-se que a equação de Chen-Clayton, além de apresentar alto R^2 , demonstra também, o comportamento mais próximo da normalidade na distribuição de parâmetros, onde apenas o parâmetro “a” apresentou um vício elevado, confirmando a validade dos resultados inferenciais dos estimadores de mínimos quadrados para essa equação.

A Figura 3 mostra os dados de $\ln(a_w)$ em função do inverso da Temperatura ($1/T$) e da umidade de equilíbrio (X_{eq}). Com base na análise dos dados, ajustadas pelo modelo de Chen-Clayton, nota-se decréscimo do calor isostérico de sorção (Q_{ST}) com o aumento da umidade de equilíbrio.

Resultados e tendências semelhantes foram encontrados por e Silva *et al.* (2002) ao estudarem isotermas e o calor isostérico da palma forrageira enriquecida proteicamente e polpa de manga, respectivamente. Observa-se que quanto menor a umidade de equilíbrio das sementes, mais energia é requerida para evaporar a água ligada à estrutura biológica do produto. Dessa maneira, a evaporação de água da pimenta-do-reino requer energia para superar o calor de evaporação da água pura.

A determinação de ΔS é importante, pois, com o este resultado juntamente com q_{st} (Callen, 1985) pode-se calcular a energia livre de Gibbs (ΔG). Esta função termodinâmica de estado representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo ocorrendo à temperatura e pressão constantes.

Também, a entropia pode ser usada como indicador da espontaneidade do processo de adsorção.

A Tabela 4 apresenta os valores de entropia do processo. Para o intervalo de $0,04 < X_{eq} < 0,08$, os valores de variação de entropia sugerem que o processo de adsorção

Tabela 3. Medidas de não linearidade para os modelos de umidade de equilíbrio semi-empíricos.

| Equação | Coefficient e de Correlação | Curvatura Intrínseca | Curvatura Paramétrica | Parâmetro | Valor Estimado | Desvio Padrão | % Vício |
|--------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-----------|----------------|---------------|-----------|
| Henderson | 0,72972 | 0,2783 | 10,0996 | A | 2,1393 | 1,107 | 117,8708 |
| | | | | B | 1,7215 | 0,2171 | 8,027 |
| Henderson-Thompson | 0,9561 | 2,8357 | 278381,2 | A | 0,0001 | 0,0004 | 31221,73 |
| | | | | B | 1,5864 | 0,0784 | 308,0386 |
| | | | | C | 3593,56 | 27451,2859 | 9393653 |
| Chen-Clayton | 0,9538 | 0,1553 | 16,126 | A | 1,4973 | 0,7802 | 25,3451 |
| | | | | B | 0,1168 | 0,1438 | -1,5392 |
| | | | | C | 16,2069 | 5,8092 | 12 |
| | | | | D | 0,0351 | -0,1698 | -1,4341 |
| Halsey modificada | 0,9595 | 1,3993 | 4,6162 | A | 0,0067 | 0,0019 | -232,7199 |
| | | | | B | 1,2143 | 0,0578 | 128,9094 |
| | | | | C | -4,2076 | 0,131 | 86,1493 |

$$*1/2\sqrt{F_{(2;32;0,95)}}=0,2755; **1/2\sqrt{F_{(2;31;0,95)}}=0,293; ***1/2\sqrt{F_{(2;30;0,95)}}=0,3049$$

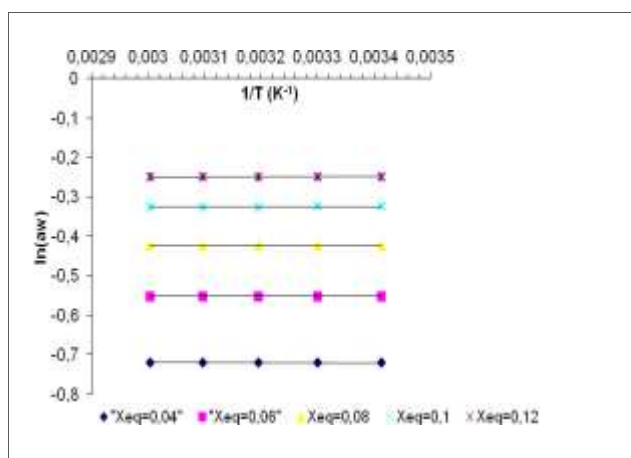


Figura 3 – Ln (aw) em função de 1/T e Xeq.

Tabela 4. Valores de calor isostérico e entropia de sorção

| Xeq | Qst (Kj/mol) | Entropia |
|------|--------------|-----------|
| 0,04 | 1,6126 | -13,44908 |
| 0,06 | 1,1575 | -9,65355 |
| 0,08 | 0,2779 | -2,317686 |
| 0,1 | -1,242 | 10,35828 |
| 0,12 | -3,7096 | 30,93806 |

entropia sugerem que o processo de adsorção não é espontâneo ($\Delta S < 0$). Entretanto, para

$0,1 < X_{eq} < 0,12$, a adsorção é espontânea ($\Delta S > 0$).

CONCLUSÕES

Com base nas análises estabelecidas neste trabalho pode-se concluir que:

- o método gravimétrico, com o uso de soluções salinas se mostrou adequado para determinar a umidade de equilíbrio da pimenta-do-reino;
- o modelo de Chen-Clayton representou melhor os dados de umidade de equilíbrio de sorção da pimenta do reino
- o calor isostérico de sorção, determinado pela equação de Clausius-Clapeyron, diminuiu com o aumento da umidade de equilíbrio das amostras;
- nas condições operacionais empregadas, observou-se a adsorção torna-se espontânea para $X_{eq} > 0,08$.

Nomenclatura

a,b,c,d parâmetros de ajuste adimensionais
aw atividade de água

Qst calor isostérico de adsorção ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

b.s. base seca (%)
 aw atividade de água
 C constante de integração
 Q_s calor isostérico de sorção ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 Q_s calor total de sorção ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 R constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 R^2 coeficiente de correlação do ajuste
 T temperatura (K) ou ($^{\circ}\text{C}$)
 UR umidade relativa do ar (%)
 X_{eq} umidade de equilíbrio
 λ calor latente da água pura ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 ΔG variação da energia livre de Gibbs ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 ΔH variação da entalpia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 ΔS variação da entropia de sorção ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCÂNTARA S.R., ALMEIDA, F.A. C., Da Silva, F.L. H., GOMES, J.P. (2009), Isotermas de adsorção do pedúnculo seco do caju, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.13, n.1, PB, UAEA/UFCG, Campina Grande, 81-87 p.
- ARRIECHE, L.S., PICELLI, R.M., SRTORI, D.J.M (2012), Análise das Energias Envolvidas no Processador de Dessorção de Umidade em Sementes Silvestres, *Revista de Ciências Exatas*, RJ, EDUR, v 27/31, n.2, jul-dez, 07-25 p.
- BARROZO, M.A.S. (1995), Transferência de Calor e Massa entre o ar e Sementes de Soja em Leito Deslizante e Escoamentos Cruzados, Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.(1938), Adsorption of gases in multi-molecular layer. *Journal of American Chemical Society*, v.60, n. 02,309-319 p.
- CALLEN, H.B. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. (1985), 2nd Edition, New York - NY, John Wiley, 493 p.
- CHEN, C.S.; CLAYTON, J.T. (1971), The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. *Transactions of the ASAE*, v. 14, 927-929 p.
- CHU, S.T. e HUSTRULID, A. (1968), Numerical solution of diffusion equations. *Transactions of the ASAE*, Vol 11, 705-709 p.
- FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. (2003), Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.23, n.2, 251-255 p.
- HENDERSON, S.M. (1952), A basic concept of equilibrium moisture content. *Agricultural Engineering*, Vol.33 (2), 29-31 p.
- KUROZAWA, L. E., EL-AOUAR, A.A, MURR, F.E.X (2005), Obtenção de Isotermas de Dessorção de Cogumelo in natura e Desidratado Osmoticamente, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- LEITÃO, A.M., Algumas propriedades físicas e mecânicas da pimenta-do-reino preta (*Piper nigrum* L.) variedade Kalluvally (1983), Tese (Mestrado em Tecnologia de alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- OSBORN, G.S., WHITE, G.M., SULAIMAN, A.H. E, WELTON L.R. (1989), Predicting Equilibrium moisture proportions of soybeans. *Transactions of ASAE*, Vol. 32 (6), 2109-2113 p..
- RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration, 1995, In: M.A. Rao, & S.S.H. Rizvi (eds.), *Engineering properties of foods*. New York: Marcel Dekker, 223-309 p.
- SILVA, A.S. , CARDOSO, F.A.C., ALVES, N. M.C., MELO, K.S., GOMES, J. P. (2010), Característica higroscópica e termodinâmica do coentro desidratado, v. 41, n. 2, abr-jun, Centro de Ciências Agrárias - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 237-244 p.
- THOMPSON, L.T., PEART, R.M. e FOSTER, G.H. (1968), Mathematical Simulation of Corn Drying – a new Model. *Transactions of the ASAE*, Vol. 11, 582-586 p.