

DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE SEMENTES DE UVA BORDÔ

M. P. SILVA¹, A. T. SALVADOR¹, J. G. SGORLON¹, M. C. S. GOMES¹ e M. L. MENEZES¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: marcos@alunos.utfpr.edu.br

RESUMO – É substancial a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante o processo de secagem para o seu desenvolvimento e otimização. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi determinar e avaliar a difusividade efetiva e a energia de ativação do processo de secagem de sementes de uva Bordô, analisando a influência da temperatura no processo. Foi utilizado o modelo da difusão com a 2ª Lei de Fick para descrever os dados de secagem e determinar o coeficiente de difusividade das sementes, além disso, a energia de ativação da difusão líquida durante o processo foi determinada utilizando-se a equação de Arrhenius. Verificou-se que a difusividade efetiva aumenta com o acréscimo da temperatura do ar de secagem, apresentando magnitudes entre $3,66 \times 10^{-11}$ e $2,88 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para o intervalo de temperatura de 40 a 80 °C, respectivamente. Valores esses que estão de acordo com o previsto na literatura para alimentos, entre 10^{-9} e 10^{-11} . A energia de ativação apresentou valor de $42,1421 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que processo de difusão é basicamente lento.

1. INTRODUÇÃO

A viticultura brasileira surgiu em meio à colonização portuguesa, tornando-se uma atividade comercial no século XX. Desde então, houve uma grande ampliação da fronteira vitícola e a uva tornou-se uma alternativa econômica promissora. Atualmente, no país há uma grande variabilidade de castas, são mais de 120 cultivares de *Vitis Vinífera* e mais de 40 de variedades de uva americanas (Camargo; Tonietto; Hoffmann, 2011).

A semente da uva corresponde em torno de 5% do peso da fruta, assim, em média, anualmente são geradas mais de setenta e cinco mil toneladas desse resíduo só em território brasileiro (Choi e Lee, 2009). Além disso, Costa e Belchior (1972) descrevem que dos subprodutos resultantes da produção de 100 L de vinho, 4 kg correspondem às grainhas (ou sementes).

Objetivando-se encontrar soluções viáveis para o aproveitamento desse resíduo, a produção do óleo de sementes de uva cultivadas no país apresenta-se como uma alternativa promissora, uma vez que as sementes apresentam teores de óleos que oscilam de 13 a 20 % dependendo da variedade, e este óleo é rico em ácidos graxos insaturados e antioxidantes (Fernandes *et al.*, 2013).

A secagem das sementes previamente ao processo de extração do óleo é essencial para diminuir a atividade da água na matéria-prima, estabilizando-a e consequentemente, retardando a degradação química e microbiana, prolongando assim, a sua vida útil (Roberts, Kidd e Padilla-Zakour, 2008).

A secagem de sólidos é uma das mais antigas e usuais operações unitárias, sendo caracterizada como um processo de retirada de água por evaporação no qual o equilíbrio entre a temperatura, a circulação e umidade relativa do ar define o processo (McCABE *et al.*, 1976). A difusão de água durante a secagem é um processo complexo que pode envolver diferentes mecanismos, como a difusão capilar, molecular, de superfície, térmica e fluxo hidrodinâmico. Assim, pelo fato dessa não ser intrínseca ao produto, variando de acordo com as condições, é nomeada de difusividade efetiva (Goneli *et al.*, 2009).

Diante do destaque da cultura da uva no cenário nacional e internacional, aliado à possibilidade de extração do óleo de sua semente, um resíduo da indústria vinícola, e a necessidade da etapa de secagem prévio à este processo, o objetivo geral deste trabalho é determinar e avaliar a difusividade efetiva e a energia de ativação do processo de secagem de sementes de uva Bordô, analisando a influência da temperatura no processo, uma vez que torna-se imprescindível a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante a remoção da água para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos e sementes.

2 METODOLOGIA

2.1. Materiais

As sementes de uva da variedade Bordô foram adquiridas na Vinícola Vinhos Randon Ltda, localizada na cidade de Pinheiro Preto/SC. O período de safra foi de meados de dezembro de 2010 até final de março de 2011.

2.2. Métodos

As sementes foram limpas e secas à temperatura ambiente, embaladas em sacos plásticos e armazenadas a -15°C. As sementes de uva foram submetidas à secagem em uma estufa (Solab, SL-102), sendo analisada a influência da temperatura no comportamento das curvas de secagem. As amostras de semente de uva foram secas, em triplicata, nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Na temperatura de secagem desejada e a cada 1 minuto, foi realizada a pesagem da amostra em balança analítica. A partir de 30 minutos de cada ensaio de secagem, o intervalo de tempo de pesagem passou a ser a cada 2 minutos. Este processo foi realizado até que três pesagens consecutivas fornecessem valores de massa constantes. A umidade em cada instante foi determinada pela Equação 1.

$$X(b.s) = (M(t) - M_{seca}) / M_{seca} \quad (1)$$

Em que: X(b.s) é a umidade em cada instante, (b.s); M(t) é a massa da amostra em cada tempo, (g) e Mseca é a massa seca das sementes obtida em estufa, (g).

Foi utilizado o modelo da difusão com a 2ª Lei de Fick para descrever os dados de secagem e determinar a difusividade efetiva das sementes. A 2ª lei de Fick define uma difusividade molecular e não uma difusividade efetiva. Esta última é usada para levar em consideração os diversos mecanismos de transferência de umidade presentes em meios porosos e que não são previstos na equação original, conforme apresentado na Equação 2.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2)$$

Em que: X é a fração mássica ou molar de um constituinte; t é o tempo e D_{eff} a difusividade efetiva.

Desprezando-se a interdifusão, uma vez que a água migra dentro de uma matriz fixa e assumindo a resistência externa desprezível, tem-se as seguintes condições inicial e de contorno:

- Distribuição inicial de umidade uniforme: $t=0$, $0 \leq z \leq \text{espessura } (L)$, $X = X_0$;
- Condição de contorno na base do sólido: $z = 0$, $t \geq 0$, $\frac{\partial X}{\partial z} = 0$;
- Condição de contorno na superfície do sólido: $z = L$, $t \geq 0$: $X_L = X_e$.

A solução analítica integrada ao longo da distância resulta na Equação 3 com a qual é possível determinar a difusividade efetiva, a qual é válida para meio poroso com difusividade constante (Crank, 1975).

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (3)$$

Em que: X, X_0 e X_e representam, respectivamente, o teor de água no tempo t, inicial e no equilíbrio em kg H_2O /kg m_{seca} ; D_{eff} é o coeficiente de difusividade, m/s; t é o tempo em s; L é a semi-espessura da amostra, em m.

Para tempos longos de secagem, considera-se $n=1$ e a Equação 3 pode ser reduzida a apenas ao primeiro termo da série, obtendo-se a Equação 4.

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \frac{8}{\pi^2} \left(-\frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2}\right) \quad (4)$$

Linearizando a Equação 4, e plotando-se o gráfico de $\ln(X - X_e / X_0 - X_e)$ em função do tempo, obtém-se a inclinação (K_0) de acordo com a Equação 5, a partir da qual foi possível se determinar a difusividade efetiva (D_{eff}) que engloba os efeitos de todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água, sendo dependente da temperatura para cada condição de secagem.

$$K_0 = \frac{\pi^2 D_{\text{eff}}}{4L^2} \quad (5)$$

Por fim, a Equação 6 foi utilizada para cálculo da energia de ativação para cada condição de secagem.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

Em que: D_0 é o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (m^2/s); R , a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol K}$); T , a temperatura absoluta (K) e E_a , a energia de ativação (kJ/mol).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

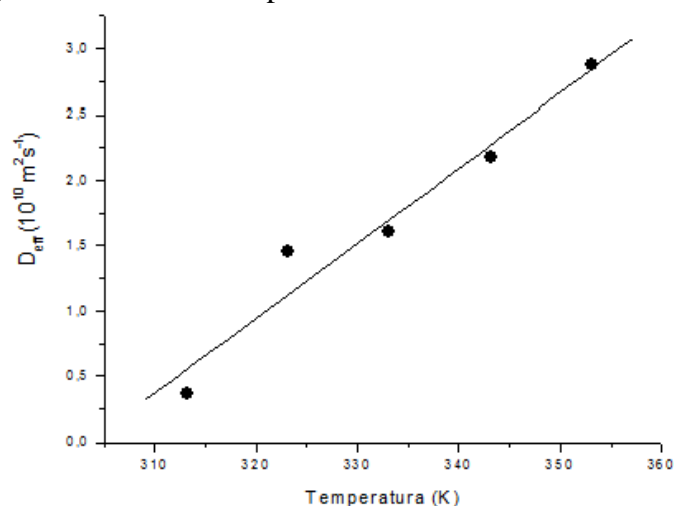
Usando a Equação 3 proposta por Crank (1975), a qual é a solução analítica da 2ª Lei de Fick, uma equação constitutiva empírica que relaciona a taxa de difusão molecular com o gradiente de concentração, e em posse da espessura da amostra de 3,02mm a qual foi medida utilizando-se um paquímetro (*Stanley*), determinou-se a D_{eff} para cada condição analisada. A Tabela 1 apresenta, respectivamente, os valores de K_0 e da difusividade efetiva para cada temperatura de secagem.

Tabela 1 - K_0 e D_{eff} para cada temperatura de secagem

Temperatura (K)	$K_0 (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	$D_{\text{eff}} (10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
313,15	-0,40	0,37
323,15	-1,58	1,46
333,15	-1,74	1,61
343,15	-2,36	2,18
353,15	-3,12	2,88

Por meio da Figura 1, pode-se observar um comportamento praticamente linear ($R^2 = 0,9515$) da difusividade em relação à temperatura.

Figura 1 - Efeito da temperatura na difusividade efetiva



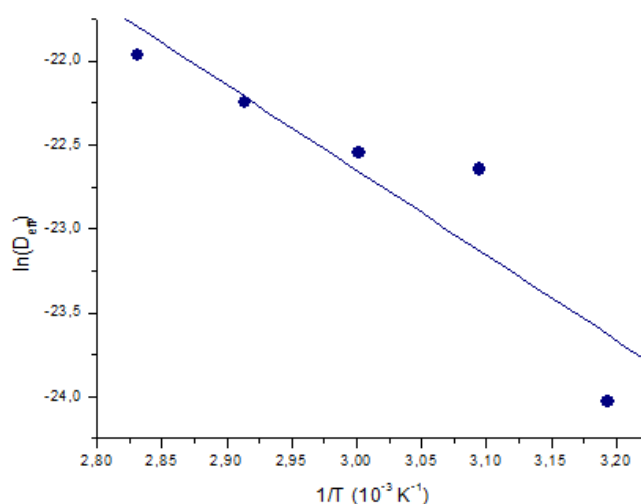
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 e na Figura 1, pode-se verificar que com o aumento da temperatura ocorre, também, o aumento da difusividade efetiva. Esta relação pode ser explicada tendo em vista que a D_{eff} representa a velocidade com que a água migra do interior para a superfície do material, sendo então vaporizada. O aumento da D_{eff} com a temperatura é um resultado clássico e é explicado pelo fato da migração de umidade

envolver mecanismos de difusão da água líquida e de vapor que são favorecidos pelo aumento da temperatura.

Além disso, observa-se que as difusividades efetivas apresentaram valores da ordem de grandeza de 10^{-10} e 10^{-11} , o que está de acordo com o previsto na literatura para alimentos, entre 10^{-9} e 10^{-11} (Madamba *et al.*, 1996).

A energia de ativação foi determinada linearizando-se a Equação 6, e plotando-se o gráfico de $\ln(D_{\text{eff}})$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), apresentado na Figura 2, no qual o coeficiente angular da reta fornece a razão entre a energia de ativação e a constante dos gases ideais.

Figura 2 - Determinação da Energia de Ativação



O valor da energia de ativação verificado foi de aproximadamente 42,1421 kJ/mol. O gráfico forneceu P-valor de 0,03208, o qual é menor que 0,05, indicando que a temperatura teve influência significativa no processo.

A energia de ativação é uma barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado nas sementes e nos processos de secagem, sendo assim, quanto menor a energia de ativação, maior é a difusividade de água no material. Os valores da difusividade e da energia de ativação variam com a espécie e variedade das sementes, temperatura e a velocidade do ar de secagem, entre outros fatores (Roberts, Kidd e Padilla-Zakour, 2008).

O valor da energia de ativação determinada no presente trabalho foi superior ao verificado por Menezes (2014) para a mesma variedade de sementes de uva secas com velocidades do ar de 0,8, 1,2 e 1,6 m/s, uma vez que a autora apresentou, respectivamente, os valores de 21,6829, 33,5354 e 40,6538 kJ/mol. Clemente *et al.* (2008) determinaram a energia de ativação para a secagem de sementes de uva Bobal e apresentaram um valor de 74,1 kJ/mol, maior do que o observado no presente estudo, enquanto que, Roberts, Kidd e Padilla-Zakour (2008) encontraram valores de energia de ativação de 40,14, 30,45 e 31,47 kJ/mol para sementes de uva Riesling, Concórdia e Cabernet Franc, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

Os valores da difusividade efetiva verificados no presente trabalho variaram de $3,66 \times 10^{-11}$ a $2,88 \times 10^{-10}$, o que está de acordo com o previsto na literatura para alimentos, entre 10^{-9} e 10^{-11} . Além disso, observou-se que com o acréscimo da temperatura ocorre também o aumento da difusividade efetiva, em um comportamento praticamente linear ($R^2 = 0,9515$).

A energia de ativação do processo de secagem de sementes de uva Bordô verificado foi de aproximadamente 42,1421 kJ/mol. O ajuste da equação de Arrhenius forneceu P-valor menor que 0,05, indicando que a temperatura teve influência significativa no processo.

5. REFERÊNCIAS

- CAMARGO, U. A.; TONIETTO, J.; HOFFMANN, A. Progressos na viticultura brasileira. *Rev. Bras. Frutic.*, v. 33, n. 1, p. 144-149, 2011.
- CHOI, Y.; LEE, J. Antioxidant and antiproliferative properties of a tocotrienolrich fraction from grape seeds. *Food Chem.* v. 114, n.4, p. 1386-1390, 2009.
- CLEMENTE, G.; BON, J.; BENEDITO, J.; SANJUÁN, N.; MULET, A. Temperature influence on grape seeds dehydration. *16th International Drying Symposium, Hyderabad, Índia*, 2008.
- COSTA, J.E.; BELCHIOR, A.P. *Laboração e utilização dos produtos secundários da vinificação*. Relatório nacional, Lisboa, 1972.
- CRANK, John. *The Mathematics of Diffusion: 2d Ed.* Clarendon Press, 1975.
- FERNANDES, L.; CASAL, S; CRUZ, R.; PEREIRA J.A.; RAMALHOS E. Seed oils of ten traditional Portuguese grape varieties with interesting chemical and antioxidante properties. *Food Res. Int.l*, v. 50, p. 66-161, 2013.
- GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. *Revi. Bras. Armaz.*, Viçosa-MG, n.11, p.64-73, 2009. Especial Café.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. *J. Food Eng.*, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4th Ed., McGraw-Hill International Book Co., Singapore, 1976.
- MENEZES, M. L. *Estudo dos processos de secagem e de extração da produção do óleo bruto de semente de uva*. 2014. 288 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2014.
- ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. *J. Food Eng.*, v. 89, p. 460–465, 2008.