

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SEMENTES DE TUCUMÃ-DE-GOIÁS (*Astrocaryum huaimi* Mart.)¹

DANIEL EMANUEL CABRAL DE OLIVEIRA*², OSVALDO RESENDE², RAFAEL CÂNDIDO CAMPOS², KELLY APARECIDA DE SOUSA²

RESUMO - Os frutos e sementes de tucumã-de-Goiás apresentam importantes propriedades nutricionais, sendo utilizados na alimentação humana e animal. Desta forma, o estudo das propriedades termodinâmicas no processo de secagem é fundamental na análise de projetos de equipamentos, processos de preservação e acondicionamento das sementes. O objetivo do presente trabalho foi determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas para diferentes teores de água de equilíbrio higroscópico das sementes de tucumã-de-Goiás. Para obtenção das isotermas utilizou-se o método estático indireto nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e teores de água de 12,8; 8,9; 5,8 e 3,6% base seca (b.s.). O modelo de Copace foi o que obteve o melhor ajuste aos dados de equilíbrio higroscópico das sementes. As propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água, sendo que o calor latente de vaporização da água dos grãos aumenta com o decréscimo do teor de água de equilíbrio, variando entre 3.049,00 a 2.666,73 kJ kg⁻¹ para os teores de água de 3,6 a 12,8% b.s., respectivamente. A entalpia e entropia diferencial estão fortemente relacionadas ao teor de água das sementes. A temperatura isocinética de 210,93 K confirma a compensação química linear entre a entalpia e a entropia diferenciais das sementes de tucumã-de-Goiás, sendo o processo de desorção das sementes controlado pela entalpia.

Palavras-chave: Entalpia. Entropia. Calor latente de vaporização.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SEEDS TUCUMÃ-DE-GOIÁS

ABSTRACT - The fruits and seeds of tucumã-of-Goiás have important nutritional properties and are used in human consumption and feed. Thus, the study of the thermodynamic properties in the drying process is critical to project analysis equipment, preservation and packaging process of seeds. The aim of this study was to determine and evaluate the thermodynamic properties for different hygroscopic moisture contents of seeds tucumã-of-Goiás. For the experimental data we used the static indirect at temperatures of 10, 20, 30 and 40 °C and moisture content of 12.8; 8.9; 5.8 and 3.6% dry base (d.b). The model Copace was that got the best fit to hygroscopic equilibrium moisture content. The thermodynamic properties are affected by moisture content, and the latent heat of vaporization of water from the seeds increases with the decrease in the equilibrium moisture content ranging from 3049.00 to 2666.73 kJ kg⁻¹ for moisture content of 3.6 to 12.8% d.b., respectively. The enthalpy and differential entropy are strongly related to the moisture content of seeds. The isokinetic temperature of 210.93 K confirms the chemical linear compensation between differential entropy and enthalpy seeds of tucumã-of-Goiás, the desorption process being controlled by the enthalpy of seeds.

Keywords: Enthalpy. Entropy. Latent heat of vaporization.

*Autor para correspondência.

¹ Recebido para publicação 24/02/2014; aceito em 13/05/2014.

²Instituto Federal de Ensino, Ciência e Tecnologia Goiano – Câmpus Rio Verde, Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, Rio Verde, GO. CEP: 75901-970. oliveira.d.e.c@gmail.com; osvresende@yahoo.com.br; rcandido30@gmail.com; kellyapsousa@yahoo.com.br.

INTRODUÇÃO

A utilização de frutos de palmeiras com potencial para a produção de óleo combustível tem despertado interesse econômico, por constituir-se matéria-prima já existente e pouco explorada. Nesse sentido, destaca-se o tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.), que é uma palmeira tropical de ocorrência em todo o mundo, pertencente à Família Arecaceae. No Brasil, está localizada principalmente nos estados do Mato Grosso, Goiás e Maranhão, em beiras de rios e igarapés e também em solos arenosos (PEREIRA et al., 2002).

Os frutos e sementes do tucumã-de-Goiás apresentam importantes propriedades nutricionais, sendo utilizadas na alimentação humana e animal. As formas de utilização da polpa na alimentação é diversificada. É apreciada e consumida pela população na forma *in natura* ou como recheio de sanduíches, tapiquinha, cremes, usado na elaboração de sorvete, patê e em forma de sucos. Desta forma, a demanda pelo fruto aumentou, e despertou o interesse dos produtores pelo cultivo da planta em escala comercial (YUYAMA et al., 2008).

Durante a fase de pós-colheita, ocorrem diversas reações que afetam a qualidade das sementes, sendo essas alterações progressivas e determinadas por fatores genéticos, bióticos e abióticos, procedimentos de colheita, secagem, beneficiamento, manuseio e de armazenamento (VILLELA; PERES, 2004). Assim, baixos valores de teor de água tornam-se indispensável, pois reduz os processos de respiração, proliferação de fungos e insetos nas sementes durante o período de armazenamento.

O conhecimento do teor de água dos produtos agrícolas é de extrema importância, pois fornece informações entre os constituintes do produto e as moléculas de água (GHODAKE et al., 2007). Sendo que estas informações podem ser relacionadas com os processos de secagem e armazenamento das sementes.

O estudo da termodinâmica no processo de secagem das sementes é fundamental na análise de projetos de equipamentos de secagem, processos de preservação, acondicionamento e misturas de alimentos. As propriedades termodinâmicas são estimadas por meio de isotermas de sorção, que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais, que são fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção (KAYA; KAHYAOGU, 2006).

Vários estudos já foram realizados para determinar parâmetros termodinâmicos como o calor latente de vaporização, entalpia e entropia dentre outros, para produtos como o amendoim (CORRÊA et al., 2007), macadâmia (DOMINGUEZ et al., 2007), pinhão (THYS et al., 2010), milho doce (OLIVEIRA et al., 2010), amêndoa de cacau (OLIVEIRA et al.,

2011) e grãos de milho (OLIVEIRA et al., 2013).

Diante da importância do conhecimento das propriedades termodinâmicas dos produtos agrícolas, objetivou-se no presente trabalho obter e avaliar as propriedades termodinâmicas das sementes de tucumã-de-Goiás para diversas condições de temperatura e teores de água de equilíbrio higroscópico.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Câmpus Rio Verde. Os frutos maduros de tucumã-de-Goiás foram coletados manualmente de 10 árvores matrizes no município de Montes Claros-GO (Latitude: (S) - 16° 06'20", Longitude (W) - 51°17'11" e altitude de 459 m).

Os frutos foram submetidos à secagem em estufa com circulação de ar forçada a 37 °C, durante seis dias, a fim de facilitar a extração das sementes. Decorrido esse período, realizou-se a extração das sementes com golpes de marreta de 1,5 kg até que se rompesse o endocarpo e, em seguida as sementes foram removidas com auxílio de faca de mesa (FERREIRA; GENTIL, 2006).

O teor de água inicial das sementes foi de 12,8% base seca (b.s.). Em seguida, foram submetidas à secagem em estufa com ventilação de ar forçada a 50 °C até atingirem os teores de água de 8,9, 5,8 e 3,6% (b.s.), determinados em estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 h, em duas repetições (BRASIL, 2009).

Para a determinação das isotermas de desorção das sementes utilizou-se o método estático indireto, sendo a atividade de água (a_w) determinada por meio do equipamento Hygropalm Model Aw 1.

As amostras de cada teor de água foram colocadas no recipiente do aparelho e posteriormente acondicionadas em ambiente de temperatura controlada, após a estabilização da temperatura e a atividade de água foi feita a leitura. Para o controle da temperatura utilizou-se uma Biochemical Oxygen Demand (B.O.D.), regulada a 10, 20, 30 e 40 °C em três repetições.

Aos dados experimentais da atividade de água, foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos vegetais. Para determinar as propriedades termodinâmicas das sementes de tucumã-de-Goiás, foi utilizado o modelo de Copace (CORRÊA; MARTINS; MELO, 1995), que representa adequadamente os dados experimentais, cujo o coeficiente de determinação foi de 95,62%. Utilizando o modelo obtiveram-se os valores de atividade de água por meio da seguinte expressão:

$$Xe = \exp[0,505048^{**} - (0,015673^{**} \cdot T) + (2,601494^{**} \cdot a_w)] \quad (1)$$

** Significativo a 1% pelo teste t.

em que: **Xe**: teor de água de equilíbrio, % b.s.; **a_w**: atividade de água, decimal e **T**: temperatura, °C.

A partir dos estudos de Clausius-Clapeyron, foi proposta a seguinte equação para quantificar a pressão parcial do vapor, contida em sistemas porosos (BROOKER et al., 1992):

$$\ln(P_v) = \left(\frac{L}{L'}\right) \cdot \ln(P_{vs}) + C \quad (2)$$

em que: **P_{vs}**: pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura (T), de equilíbrio; **P_v**: pressão de vapor da água livre, para determinada temperatura de equilíbrio; **L**: calor latente de vaporização da água do produto (kJ kg⁻¹), **L'**: calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio (kJ kg⁻¹) e **C**: constante de integração.

Com base nas isotermas de sorção das sementes de tucumã-de-Goiás, determinou-se o valor da relação L/L' da Equação 3, conforme metodologia descrita por Pereira e Queiroz (1987) para diferentes teores de água de equilíbrio, Xe (decimal), sendo ajustada a equação para a entalpia de vaporização da água, apresentada por Rodrigues - Arias (BROOKER et al., 1992), com a inclusão de mais um parâmetro na Equação 3 para melhorar as estimativas de L/L' (CORRÊA et al., 1998):

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot Xe^m) \quad (3)$$

em que: **a**, **b** e **m**: parâmetros determinados por regressão e que dependem do produto.

O calor latente de vaporização da água livre (kJ kg⁻¹) na temperatura de equilíbrio (°C) foi estimado utilizando-se a temperatura média (T) na faixa em estudo, em °C, por meio da seguinte equação:

$$L = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (4)$$

A pressão de vapor de saturação da água livre (P_{vs}) foi calculada mediante a equação de Thétens:

$$P_{vs} = 0,61078 \cdot 10^{\left(\frac{7,5T}{273,3+T}\right)} \quad (5)$$

O valor da pressão de vapor, P_v, foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$P_v = a_w \cdot P_{vs} \quad (6)$$

Combinando as Equações 3 e 4, conduz à seguinte expressão, para se estimar o calor latente de

vaporização da água do produto (CORRÊA et al., 1998):

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \exp(-b \cdot Xe^m)] \quad (7)$$

A entropia diferencial de sorção foi calculada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz mostrada a seguir (RIZVI, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (8)$$

em que: ΔS : entropia diferencial de sorção (kJ kg⁻¹K⁻¹); Δh_{st} : entalpia diferencial (kJ kg⁻¹), T_a é a temperatura absoluta (K) e ΔG : energia livre de Gibbs (kJ kg⁻¹).

A energia livre de Gibbs pôde ser calculada pela seguinte equação:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln a_w \quad (9)$$

em que: R: constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹, sendo para o vapor d'água 0,4619 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Os efeitos de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhadas de alterações nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 8 na 9 e rearranjando, tem-se:

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta h_{st}}{R \cdot T_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Os valores da entalpia diferencial e os valores de entropia diferencial de sorção foram estimados a partir da Equação 11. Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) foram correlacionados pela equação a seguir (BERISTAIN et al., 1996):

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (11)$$

em que: T_B: temperatura isocinética (K) e ΔG_B : energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg⁻¹).

Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção, conforme a equação 12 (KRUG et al., 1976a, 1976b):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (12)$$

em que: T_{hm} : média harmônica da temperatura (K) e n: número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976a; 1976b), a compensação química linear ou teoria da compensação só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Um intervalo de confiança aproximado, $(1-\alpha)$ 100%, para a temperatura isocinética foi calculado pela seguinte equação:

$$T_B = \hat{T} \pm t_{m-2, \alpha/2, \sqrt{\text{Var}(T_B)}} \quad (13)$$

em que,

$$\hat{T}_B = \frac{\sum \left(\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}} \right) \left(\Delta S - \overline{\Delta S} \right)}{\sum \left(\Delta S - \overline{\Delta S} \right)^2} \quad (14)$$

e,

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum \left(\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}} - \hat{T}_B \Delta S \right)^2}{(m-2) \sum \left(\Delta S - \overline{\Delta S} \right)^2} \quad (15)$$

em que: m: número de pares de dados de

entalpia e entropia; $\overline{\Delta h_{st}}$: entalpia média, kJ kg^{-1} e

$\overline{\Delta S}$: entropia média kJ kg^{-1} .

Se a média harmônica da temperatura T_{hm} estiver dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética T_B , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos

e físicos que reagem a teoria da compensação (BERISTAIN et al., 1996). Adotou-se para T_B um intervalo de confiança de 99% para a faixa de dados experimentais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de atividade de água estimados pelo modelo de Copace (Equação 1), para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e para os teores de água de equilíbrio higroscópico entre 3,55 e 12,83 (% b.s.) estão apresentados na Tabela 1.

Verifica-se que com o aumento da temperatura, para um mesmo teor de água, tem-se um aumento da atividade de água, o mesmo comportamento pode ser observado para o teor de água em relação à temperatura. Ascheri et al. (2009), estudando as propriedades termodinâmicas do amido de rizoma do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) sob as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, verificaram o mesmo comportamento.

Os valores da relação L/L' para os diferentes teores de água estão apresentados na Tabela 2, verifica-se que o decréscimo do teor de água proporciona um aumento na relação L/L' para as sementes de tucumã-de-Goiás. Corrêa et al. (1998), avaliando o calor latente de vaporização da água do milho pipoca com teor de água variando de 5 a 27 (% b.s.), verificaram o mesmo comportamento.

Os parâmetros “a”, “b” e “m” utilizados para o cálculo da relação entre o calor latente de vaporização da água de tucumã-de-Goiás e o calor latente de vaporização da água livre (L/L') obtidos por meio de regressão não-linear, estão apresentados na Tabela 3.

Os coeficientes da equação proposta por Corrêa et al. (1998) foram altamente significativos e o modelo obteve elevado coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 3). Desta forma, pode-se utilizar a equação para determinar o calor latente de vaporização da água nas sementes de tucumã-de-Goiás.

Tabela 1. Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Copace em função das temperaturas de dessorção e do teor de água de equilíbrio higroscópico para sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

Teor de água de equilíbrio (% b.s.)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
3,55	0,3526	0,4129	0,4731	0,5333
3,78	0,3769	0,4372	0,4974	0,5577
3,90	0,3895	0,4497	0,5100	0,5702
4,00	0,3991	0,4594	0,5196	0,5799
5,82	0,5430	0,6033	0,6635	0,7238
5,82	0,5432	0,6034	0,6637	0,7239
5,91	0,5492	0,6095	0,6697	0,7300
6,07	0,5593	0,6196	0,6798	0,7401
8,62	0,6941	0,7543	0,8146	0,8748
8,63	0,6946	0,7548	0,8151	0,8753
8,68	0,6967	0,7569	0,8172	0,8774
8,87	0,7053	0,7655	0,8258	0,8860
12,26	0,8295	0,8898	0,9500	1,0103
12,49	0,8367	0,8970	0,9572	1,0175
12,80	0,8462	0,9064	0,9667	1,0269
12,83	0,8470	0,9073	0,9675	1,0278

Tabela 2. Relações entre L/L' para os diferentes teores de água das sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

Xe (% b.s.)	L/L'	Xe (% b.s.)	L/L'
3,55	1,2308	8,62	1,1291
3,78	1,2185	8,63	1,1290
3,90	1,2126	8,68	1,1287
4,00	1,2083	8,87	1,1272
5,81	1,1603	12,26	1,1099
5,82	1,1602	12,49	1,1091
5,91	1,1587	12,80	1,1080
6,07	1,1562	12,83	1,1079

Xe: teor de água de equilíbrio, L: calor latente de vaporização da água do produto, L': calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio.

Tabela 3. Parâmetros “a”, “b” e “m” utilizados para o cálculo da relação entre o calor latente de vaporização da água de produtos agrícolas e o calor latente da água livre (L/L').

a	B	m	R ² (%)
0,05648**	-3,00557**	-0,60065**	99,99

**Significativo a 1% pelo teste de t.

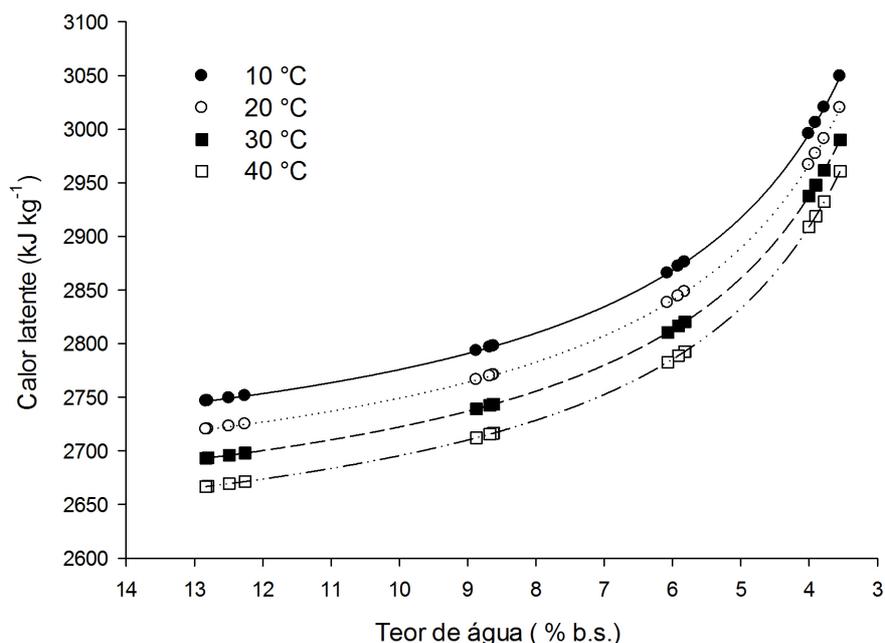
Substituindo-se os valores de “a”, “b” e “m” na equação proposta por Corrêa et al. (1998), obtém-se a seguinte equação para o cálculo do calor latente

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + 0,05658 \cdot \exp(3,00557 \cdot Xe^{-0,60065})] \quad (16)$$

Na Figura 1, estão apresentadas as curvas de calor latente de vaporização de água das sementes de tucumã-de-Goiás nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C. O calor latente de vaporização variou de 3-3.049,00 a 2.666,73 kJ kg⁻¹ para os teores de água de 3,55 a 12,83 %b.s., sendo que com o decréscimo do

de vaporização da água nas sementes de tucumã-de-Goiás.

teor de água de equilíbrio há um incremento da energia necessária para a evaporação da água nas sementes de tucumã-de-Goiás. Nota-se que com o aumento da temperatura, para o mesmo teor de água, ocorre redução do calor latente de vaporização.



**Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 1. Valores experimentais e estimados do calor latente de vaporização da água nas sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.) em função do teor de água de equilíbrio para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C.

O calor latente de vaporização variou de 3.049,00 a 2.666,73 kJ kg⁻¹ para os teores de água de 3,55 a 12,83% b.s., sendo que com o decréscimo do teor de água de equilíbrio há um incremento da energia necessária para a evaporação da água nas sementes de tucumã-de-Goiás. Nota-se que com o aumento da temperatura, para o mesmo teor de água, ocorre redução do calor latente de vaporização. O calor latente de vaporização do produto é influenciado principalmente pelo teor de água e pela temperatura (BROOKER et al., 1992).

Resultados obtidos por Smaniotto et al. (2012), estudando o calor latente de vaporização de grãos de milho da cultivar AG 7088, apresentaram o mesmo comportamento, onde o calor latente variou

de 2.775,87 a 2.468,14 kJ kg⁻¹ para os teores de água de 12,76 a 23,26 % b.s. nas temperatura de 10, 20, 30 e 40. Os menores teores de água utilizados proporcionaram maiores valores de calor latente das sementes de Tucumã-de-Goiás quando comparado com os valores dos grãos de milho.

Os valores de atividade de água (Tabela 1) foram utilizados para a determinação dos valores da entalpia e entropia diferencial de dessorção. Na Figura 2, são apresentadas as retas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores do inverso da temperatura absoluta (K) para as sementes de tucumã-de-Goiás.

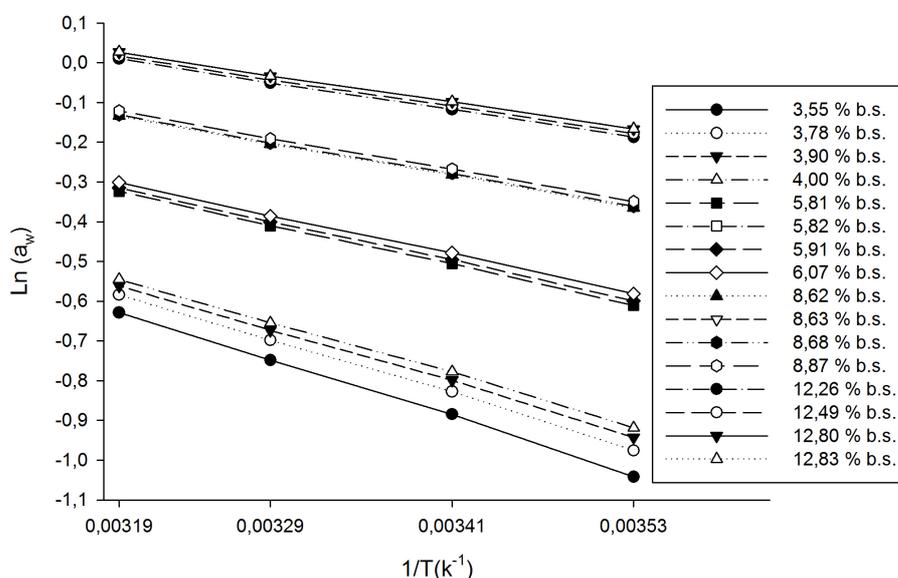


Figura 2. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para os teores de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de 1/T (K⁻¹) para as sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

Os valores de entalpia diferencial (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS), para as sementes de tucumã-de-Goiás, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), estão apresentados na Figura 3. Estes

valores foram determinados conforme a equação proposta por Wang e Brennan (1991) é representada, para cada condição, pelas inclinações das retas representadas na Figura 2.

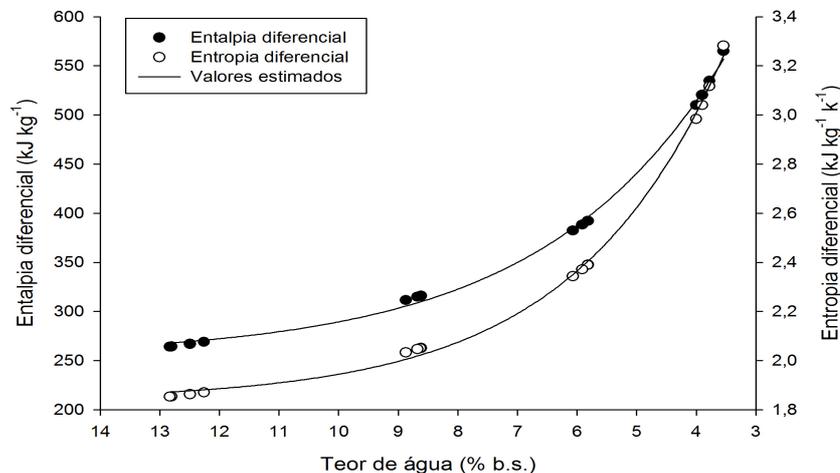


Figura 3. Valores experimentais e estimados de entalpia e entropia diferencial de dessorção das sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

A entalpia e entropia diferencial estão fortemente relacionada ao teor de água das sementes, apresentando valores de 1,853 a 3,282 kJ kg⁻¹ K⁻¹ para a entropia e entre 264,02 a 564,89 kJ kg⁻¹ para a entalpia diferencial de dessorção, para a faixa de teor de água de 12,83 a 3,55% b.s. (Figura 3).

Verifica-se forte dependência dos valores de entalpia e entropia diferenciais em relação ao teor de água, mostrando-se similar entre as tendências, ou seja, ocorre aumento nos valores de entalpia e entropia diferenciais com a redução do teor de água, indicando a maior energia necessária para a remoção da água, com a tendência de estabilizar para elevados teores de água. Segundo Madamba et al. (1996), esses resultados indicam que, até certo ponto de teor de

água os processos de sorção podem ser reversíveis. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Cladera-Oliveira et al. (2008), para sementes de pinhão (*Araucaria angustifolia*), por Goneli et al. (2010) para sementes de quiabo (*Abelmoschus esculentus* L.) e por Goneli et al. (2013) para frutos de café, cereja e verde (*Coffea arabica* L.).

As equações para determinar a entalpia e a entropia diferencial, bem como os coeficientes de determinação para as sementes de tucumã-de-Goiás, estão apresentadas na Tabela 4. Observa-se que todos os coeficientes das equações foram significativos e os coeficientes de determinação foram elevados, acima de 99%, mostrando bom ajuste aos dados.

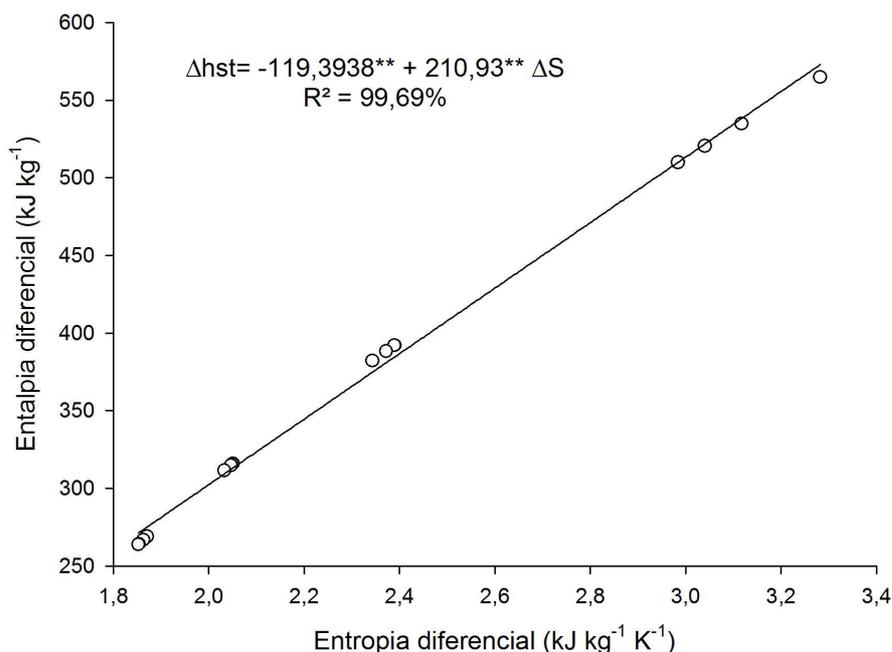
Tabela 4. Equações e coeficientes de determinação de entalpia (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS) de dessorção das sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

Propriedades Termodinâmicas	Equações	R ² (%)
Entalpia diferencial	$\Delta h_{st} = 254,2130^{**} + 986,5034^{**} \cdot \exp(-0,3333^{**} \cdot X_e)$	99,81
Entropia diferencial	$\Delta S = 1,8378^{**} + 5,7803^{**} \cdot \exp(-0,3992^{**} \cdot X_e)$	99,80

**Significativo a 1% pelo teste de t. ** Significant at 1% by t test.

Os valores de entalpia diferencial em função dos valores de entropia diferencial de dessorção, para o processo de secagem das sementes de tucumã-de-

Goiás, determinados pela Equação 11 para cada teor de água de equilíbrio estão apresentados na Figura 4. Considerou-se que, para determinado valor de teor



**Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 4. Relação entalpia - entropia para o processo de dessorção da água das sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.).

A relação entalpia-entropia pode ser representada pela regressão linear, apresentando elevado coeficiente de determinação (99,69%) (Figura 4). Como

existe um alto grau de linearidade entre os valores de entalpia diferencial (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS) de dessorção, pode se considerar válida a teoria da

compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética para o fenômeno de dessorção de água das sementes de tucumã-de-Goiás. A teoria da compensação é usada para avaliar fenômenos físicos e químicos como as reações de sorção, afirmando que a fim de minimizar as alterações da energia livre por causa desses fenômenos, a compensação (alterando a Δh ou ΔS) resulta da natureza da interação entre o soluto e o solvente que causa a reação e a mesma é linear (MADAMBA et al., 1996; BAYRAM et al., 2004). De modo geral, forte interação intermolecular de ligação (em relação à entalpia) conduzirá a maior redução da disposição de água livre e, conseqüentemente, maior ordem do sistema (relacionado para a entropia) (MOYANO; ZÚNIGA, 2004). Isso poderia ser a causa da compensação entalpia-entropia (LIU; GUO, 2001).

Para testar a validade da teoria da compensação entalpia-entropia a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura estudada utilizada para determinar o processo de dessorção das sementes de tucumã-de-Goiás. A compensação linear entalpia-entropia é verificada se $T_B > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, caso contrário, $T_B < T_{hm}$ o processo é controlado pela entropia (GABAS et al., 2005).

O coeficiente angular da regressão da relação entre entalpia e entropia corresponde a temperatura isocinética (ASCHERI et al., 2009). As temperaturas isocinéticas para a dessorção de água em sementes de tucumã-de-Goiás foi de $210,93 \pm 10,03$ K e o intervalo da temperatura isocinética foi de 220,36 a 201,50 K. Já a média harmônica calculada foi de 292,35 K sendo significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos, confirmando o fenômeno da compensação entalpia-entropia para o processo de dessorção das sementes de tucumã-de-Goiás. De acordo com Liu e Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela em que as reações em série no produto devem acontecer ao mesmo tempo, ou seja, quando se encontra em equilíbrio.

Dessa forma, o mecanismo de dessorção de água das sementes de tucumã-de-Goiás é controlado pela entalpia. Esses resultados estão de acordo com diversos pesquisadores que têm aplicado com sucesso a teoria isocinética sobre a sorção de diversos produtos: sementes de algodão (TUNÇ; DUMAN, 2007), pinhão (CLADERA-OLIVERA et al., 2008), para sementes de quiabo (GONELI et al., 2010) e para grãos de milho (OLIVEIRA et al., 2013).

CONCLUSÕES

O calor latente de vaporização aumentou com o decréscimo do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de tucumã-de-Goiás, variando entre 3.049,00 a 2.666,73 kJ kg⁻¹ para os teores de

água de 3,55 a 12,83% na base seca, respectivamente.

A entalpia e entropia diferencial estão fortemente relacionadas ao teor de água das sementes, sendo que entropia diferencial apresenta valores de 1,853 a 3,282 kJ kg⁻¹ K⁻¹ e a entalpia diferencial de dessorção varia entre 264,02 a 564,89 kJ kg⁻¹, para a faixa de teor de água de 12,83 a 3,55% na base seca.

A temperatura isocinética de 210,93 K confirma a compensação química linear entre a entalpia e a entropia diferenciais das sementes de tucumã-de-Goiás, sendo o processo de dessorção das sementes controlado pela entalpia.

AGRADECIMENTOS

Ao IF Goiano, CNPq, CAPES, FAPEG e FINEP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ASCHERI, D. P. R. et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.
- BAYRAM, M.; ÖNER, M. D.; EREN, S. Thermodynamics of the dimensional changes in the wheat kernel during cooking for bulgur production. **Food Science and Technology International**, Los Angeles, v. 10, n. 4, p. 243-253, 2004.
- BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 30, n. 3-4, p. 405-415, 1996.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília: Mapa/ACS, 2009. 395 p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. **Westport: the AVI publishing company**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 450 p.
- CLADERA-OLIVERA, F. et al. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science e Technology**, v. 43, n. 5, p. 900-907, 2008.
- CORRÊA, P. C.; MARTINS, D. S. R.; MELO, E. C. **Umigraões**: programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em

Armazenagem, 1995. 10 p.

CORRÊA, P. C. et al. Curvas de desorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 7-11, 1998.

CORRÊA, P. C. et al. Sorption isotherms and isosteric heat of peanut pods, kernels, and hulls. **Food Science and Technology International**, Los Angeles, v. 13, n. 3, p. 231-238, 2007.

DOMINGUEZ, I. L. et al. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 81, n. 3, p. 566-571, 2007.

GABAS, A. L. et al. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

FERREIRA, S. A. N.; GENTIL, D. F. O. Extração, embebição e germinação de sementes de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*). **Acta Amazônica**, Manaus, v. 36, n. 2, p. 141-146, 2006.

GHODAKE, H. M.; GOSWAMI, T. K.; CHAKRAVERTY, A. Moisture sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 78, n. 3, p. 827-935, 2007.

GONELI, A. L. D. et al. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

GONELI, A. L. D. et al. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. **Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 386-391, 2013.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 76, n. 2, p. 139-147, 2006.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1 - Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 80, n. 21, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 80, n. 21, p. 2341-2351, 1976b.

LIU, L.; GUO, Q. X. Isokinetic relationship, iso-equilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 3, p. 673-695, 2001.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996.

MOYANO, P. C.; ZÚNIGA, R. N. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 63, n. 1, p. 57-62, 2004.

OLIVEIRA, G. H. H. et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010.

OLIVEIRA, G. H. H. et al. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 46, n. 10, p. 2077-2084, 2011.

OLIVEIRA, D. E. C. et al. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 50-56, 2013.

PEREIRA, I. A. M.; QUEIROZ, D. M. **Higroscopia**. Viçosa: Centreinar, 1987. 28 p.

PEREIRA, S. J. et al. Morfologia e densidade básica das folhas de tucum (*Bactris inundata Martius*) como fonte de fibras celulósicas para papel. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 1, p. 39-48, 2002.

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, 1995. p. 223-309.

SMANIOTTO, T. A. S. et al. Isotermas e calor latente dos grãos de milho da cultivar AG 7088. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 11, n. 3, p. 311-321, 2012.

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.

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cotton seed protein isolate and different forms of cottonseeds samples. **Journal of Food Engineering**, Londres, v.81, p. 133-143, 2007.

VILLELA, F. A.; PERES, W. B. Coleta, beneficiamento e armazenamento. In: FERREIRA, A. G. E BORGHETTI, F. (Ed.). **Germinação**: do básico ao aplicado. Porto Alegre: Artmed, 2004. p. 149-162.

YUYAMA, L. K. O. et al. Processamento e avaliação da vida-de-prateleira do tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) desidratado e pulverizado. **Ciência, Tecnologia e Alimentação**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 408-412, 2008.