

# PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE PINHÃO-MANSO

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SEEDS JATROPHA

**Daniel Emanuel Cabral de OLIVEIRA<sup>1</sup>; Osvaldo RESENDE<sup>2</sup>; Tarcísio Honório CHAVES<sup>3</sup>; Kelly Aparecida SOUZA<sup>4</sup>; Thaís Adriana de Souza SMANIOTTO<sup>5</sup>**

1. Engenheiro Agrícola, Mestre em Ciências Agrárias, Universidade Federal do Mato Grosso, Campus Sinop, Mato Grosso, MT, Brasil. oliveira.d.e.c@gmail.com; 2. Engenheiro Agrícola, Doutor em Engenharia Agrícola, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, GO, Brasil; 3. Graduando em Agronomia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, GO, Brasil; 4. Tecnóloga em Produção de Grãos, Mestre em Ciências Agrárias, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, GO, Brasil; 5. Engenheira Agrônoma, Mestre em Ciências Agrárias, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, GO, Brasil.

**RESUMO:** O objetivo no presente trabalho foi determinar e avaliar as propriedades termodinâmicas do processo de dessecamento das sementes de pinhão-manso. O teor de água de equilíbrio foi determinado pelo método estático-gravimétrico para diferentes temperaturas e atividade de água. Para obter os dados experimentais utilizou-se o método estático indireto. Foram utilizadas sementes de pinhão-manso, com teor de água inicial de 20,9 % base seca, submetidas à secagem em estufa com ventilação de ar forçada na temperatura de secagem de 40 °C, até atingirem os teores de água de 13,6; 11,1; 8,7; 6,4 (% b.s.). Os valores das propriedades termodinâmicas foram obtidos a partir de equações pré-determinadas. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que as propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água, sendo que o calor latente de vaporização da água das sementes aumenta com o decréscimo do teor de água de equilíbrio. O processo de dessecamento das sementes de pinhão-manso é controlado pela entalpia e a energia livre de Gibbs é positiva para as temperaturas estudadas e aumenta ao longo do processo de dessecamento, mostrando-se ser um processo não espontâneo.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Jatropha Curcas* L. Calor isostérico. Entalpia. Entropia. Gibbs.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e as crescentes demandas de recursos energéticos, em contrapartida da ampla utilização de recursos naturais não renováveis levam a humanidade buscar novas alternativas que atendam suas necessidades e minimizem os efeitos sobre o meio ambiente.

Os combustíveis vegetais obtidos a partir de matéria-prima de origem vegetal, como por exemplo, os óleos vegetais obtidos das oleaginosas objetivando a substituição das fontes de energia derivadas do petróleo, são boas alternativas para a agroenergia. Neste sentido, o pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.), destaca-se como uma potencial matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, podendo render até 1,5 toneladas ha<sup>-1</sup> de óleo ano<sup>-1</sup> em plantas de pelo menos 5 anos de idade (OPENSHAW, 2000; TIWARI et al., 2007).

Assim, países como o Brasil têm um papel fundamental, podendo liderar a produção mundial de bicomcombustíveis de origem vegetal, uma vez em seu território existem grandes quantidades de terras a serem exploradas, bem como na maximização na produção nas áreas estabelecidas com a atividade agrícola. Dessa forma, acredita-se que em 2050

esse tipo de energia represente pelo menos o 50% de toda a energia consumida pelos países em desenvolvimento (DEMIRBAS, 2009).

A grande vantagem do biodiesel em relação aos demais combustíveis advém da sua semelhança com o diesel em termos de viscosidade e poder calorífico, o que faz dele uma ótima alternativa a ser utilizada em motores sem nenhuma modificação no seu funcionamento (CASTELLANELLI et al., 2008).

Torna-se fundamental o desenvolvimento de pesquisas que promovam informações técnicas para o manejo adequado do pinhão-manso, na obtenção de semente ou grão para produção do bicomcombustível, uma vez que a concentração média de lipídios na matéria seca das sementes de pinhão-manso pode obter concentração média de 40,33 ± 1,91% (SOUZA et al., 2009).

Durante a fase pós-colheita as alterações são progressivas e determinadas por fatores genéticos, bióticos e abióticos (clima, insetos e microrganismos), procedimentos de colheita, de secagem, de beneficiamento, de manuseio e de armazenamento (VILLELA; PERES, 2004). Dessa forma, o teor de água seguro do produto durante o armazenamento torna-se importante no estabelecimento da conservação das características que atribuem sua qualidade ao produto agrícola;

sendo que redução da quantidade de água livre minimiza os processos de respiração, proliferação de fungos e insetos.

O processo de redução do teor de água dos grãos envolve um processo simultâneo de transferência de calor e massa, que, normalmente, ocorre entre o ar aquecido e a massa de água presente nos grãos por meio de convecção. Assim, é de fundamental importância o melhor entendimento deste processo para se ter uma secagem eficiente, do ponto de vista técnico e econômico (RESENDE et al., 2011).

O estudo da termodinâmica nos processos de secagem de produtos agrícolas é fundamental na análise para projeção e no dimensionamento de equipamentos em vários processos de preservação da qualidade do produto, bem como na compreensão das propriedades termodinâmicas que fornecem informações a respeito das trocas de energia que ocorrem de um estado de equilíbrio para outro e ela tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias. Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto, busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade e otimização das condições dos processos industriais (MARCINKOWSKI, 2006).

A entalpia de sorção é definida com um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico (FASINA et al., 1997), de acordo com o tipo de força exigida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. É utilizada para projetar secadores capazes de fornecer calor acima da entalpia de vaporização de modo a secar o material em baixos níveis de teor de água. A entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante um processo natural em um sistema isolado (GONELI et al., 2010). A entropia diferencial pode ser usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA; AJIBOLA, 2002).

A energia livre de Gibbs de um produto, do ponto de vista termodinâmico, representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo à temperatura e pressão constantes que está livre para realizar trabalho útil. Ou seja, é o balanço entre a entalpia e a entropia (BASTOS, 2009).

Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio é a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa é a quantidade que pode ser

considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de desorção ou adsorção. O equilíbrio será alcançado quando o gradiente de energia livre de Gibbs for zero (NAYAK; PANDEY, 2000). A energia livre de Gibbs está relacionada ao trabalho necessário para tornar os sítios de sorção disponíveis (NKOLO MEZE'E et al., 2008).

Dessa forma, objetivou-se no presente trabalho estudar as propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão durante a secagem em função do teor de água de equilíbrio.

## 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 de pinhão-mansão foram colhidos manualmente em janeiro de 2011 no município de Porangatu, GO. Posteriormente, procedeu-se ao beneficiamento manual das sementes. O teor de água inicial foi de, aproximadamente, 20,9 (% base seca, b.s.). Em seguida, foram submetidas à secagem em estufa com ventilação de ar forçada a 40 °C até atingir os teores de água de 13,6; 11,1; 8,7; 6,4 (% b.s.), determinados em estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em três repetições (BRASIL, 2009).

Para determinar as propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão foi utilizado o modelo de Sigma Copace, pois este apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, cujo o coeficiente de determinação foi de 99,45%. Obtendo-se os valores de atividade de água por meio da seguinte expressão:

$$X_e = \exp\{0,2487^{**} - (0,0047^{**} \cdot T) + [1,0348^{**} \cdot \exp(a_w)]\} \quad (1)$$

\*\* Significativo a 1% pelo teste t.

Em que o  $X_e$  é o teor de água de equilíbrio (% b.s.),  $a_w$  é a atividade de água e  $T$  é a temperatura (°C).

Othmer, citado por Brooker et al. (1992) a partir dos estudos de Clausius-Clapeyron, propôs a seguinte equação para quantificar a pressão parcial do vapor, contida em sistemas porosos:

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

Em que o  $P_{vs}$  é a pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura ( $T$ ), de equilíbrio,  $P_v$  é a pressão de vapor da água livre, para determinada temperatura, de equilíbrio,  $L$  é o calor latente de vaporização da água do produto

(kJ/kg),  $L'$  é o calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio (kJ/kg) e o  $C$  é a constante de integração.

Com base nas isotermas de sorção das sementes de pinhão-mansão, determinou-se o valor da relação  $L/L'$  da Eq. 3, conforme metodologia descrita por Pereira e Queiroz (1987) para diferentes teores de água de equilíbrio,  $X_e$  (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 Eq. 3 para melhorar as estimativas de  $L/L'$  (CORRÊA et al., 1998):

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \cdot \text{Exp}(-b \cdot X_e^m) \quad (3)$$

Em que o  $a$ ,  $b$ ,  $m$  são parâmetros determinados por regressão.

O calor latente de vaporização da água livre (kJ/kg) a temperatura de equilíbrio ( $^{\circ}\text{C}$ ) foi calculado utilizando-se a temperatura média ( $T$ ) na faixa em estudo, em  $^{\circ}\text{C}$ , por meio da seguinte equação:

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

Calculou-se a pressão de vapor de saturação da água livre,  $P_{vs}$ , mediante a equação de Thétens:

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

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 Eq. 3 e 4, conduz à seguinte expressão, para se estimar o calor latente de vaporização da água do produto (CORRÊA et al., 1998):

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \text{Exp}(-b \cdot X_e^m)] \quad (7)$$

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 o  $\Delta S$  é o entropia diferencial de sorção ( $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta h_{st}$  é a entalpia diferencial ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ),  $T_a$  é a temperatura absoluta (K) e o  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

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

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \text{Ln}(a_w) \quad (9)$$

Em que o  $R$  é a constante universal dos gases,  $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , sendo para o vapor d'água  $0,4619 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

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:

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

Os valores da entalpia diferencial e os valores de entropia diferencial de sorção foram calculados a partir da Equação 11. Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção ( $\Delta h_{st}$ ) e de entropia ( $\Delta S$ ) foram correlacionados pela equação a seguir (BERISTAIN et al. 1996):

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

Em que o  $T_B$  é a temperatura isocinética (K),  $\Delta G_B$  é a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção (BERISTAIN et al. 1996). 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 o  $T_{hm}$  é a média harmônica da temperatura (K) e o  $n$  é o 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:

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

onde,

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

Em que o  $m$  é o número de pares de dados de entalpia e entropia,  $\overline{\Delta h_{st}}$  é a entalpia média ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ),  $\overline{\Delta S}$  é a entropia média ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

Se a média harmônica da temperatura  $T_{hm}$  se encontra 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% em toda a faixa de dados observados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão apresentados os dados de atividade de água estimados pelo modelo de Sigma Copace (Equação 1), para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e para os teores de água de equilíbrio de 5,61 a 13,42 (% b.s.).

**Tabela 1.** Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Oswin em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio (Xe).

Xe (% b.s.)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
5,61	0,3861	0,4165	0,4460	0,4747
5,77	0,4044	0,4343	0,4633	0,4914
5,79	0,4070	0,4368	0,4657	0,4938
6,13	0,4432	0,4719	0,4999	0,5270
8,09	0,6015	0,6261	0,6501	0,6735
8,17	0,6073	0,6317	0,6556	0,6789
8,36	0,6191	0,6432	0,6668	0,6899
8,37	0,6195	0,6437	0,6672	0,6903
10,59	0,7352	0,7567	0,7778	0,7985
10,60	0,7356	0,7571	0,7782	0,7988
10,65	0,7378	0,7593	0,7804	0,8010
10,95	0,7504	0,7716	0,7924	0,8127
12,86	0,8213	0,8411	0,8605	0,8795
12,91	0,8230	0,8427	0,8621	0,8811
13,00	0,8260	0,8457	0,8650	0,8839
13,42	0,8391	0,8585	0,8776	0,8963

Nota-se que com aumento do teor de água tem-se o acréscimo da atividade de água, sendo o mesmo efeito observado com aumento da temperatura. Resende et al. (2006), estudando higroscopicidade de grãos de feijão com teores de água variando de 10,10 a 21,71 (% b.s.) e para a faixa de temperatura de 25 a 55 °C, verificaram o

mesmo comportamento utilizando o modelo de Halsey Modificado.

Na Tabela 2 estão os valores da relação  $L/L'$  para os diferentes teores de água. O decréscimo do teor de água proporciona um aumento na relação  $L/L'$  para as sementes de pinhão-mansô.

**Tabela 2.** Relações entre L/L' (calor latente de vaporização da água no produto em relação o calor latente de vaporização da água livre) para os diferentes teores de água (Xe) das sementes de pinhão-manso.

Xe (% b.s.)	L/L	Xe (% b.s.)	L/L
5,61	1,1152	10,59	1,046
5,77	1,1087	10,60	1,046
5,79	1,1079	10,65	1,0458
6,13	1,0967	10,95	1,0445
8,09	1,0631	12,86	1,0382
8,17	1,0622	12,91	1,038
8,36	1,0604	13,00	1,0378
8,37	1,0603	13,42	1,0368

Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros “a”, “b” e “m” utilizados para o cálculo da relação entre o calor latente de vaporização da

água de produtos agrícolas (L) obtidos por meio de regressão não-linear.

**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 <sup>2</sup> (%)
0,0167**	-11,1184**	-1,0162**	99,99

\*\*Significativo a 1% pelo teste de t.

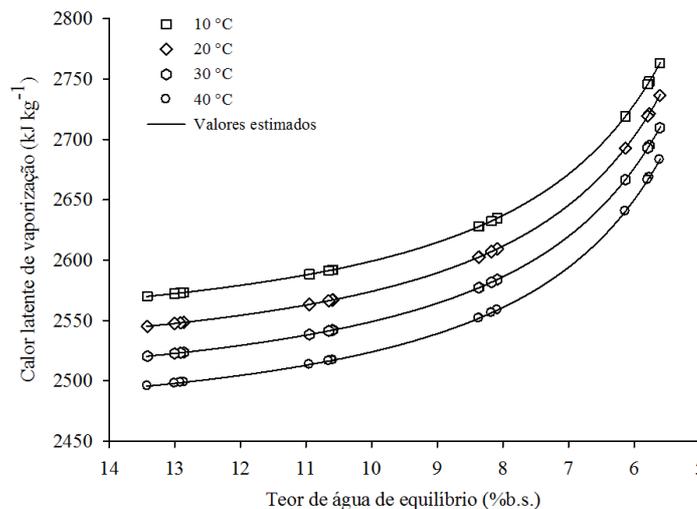
Substituindo-se os valores de “a”, “b” e “m” na equação proposta por Corrêa et al. (2005), obtém-se a seguinte equação para o cálculo da

entalpia de vaporização da água nas sementes de pinhão-manso.

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + 0,0167 \cdot \exp(0,0047 \cdot X_e^{-1,0348})] \tag{16}$$

Na Figura 1, estão apresentadas as curvas de calor latente de vaporização de água das sementes

de pinhão-manso nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C.



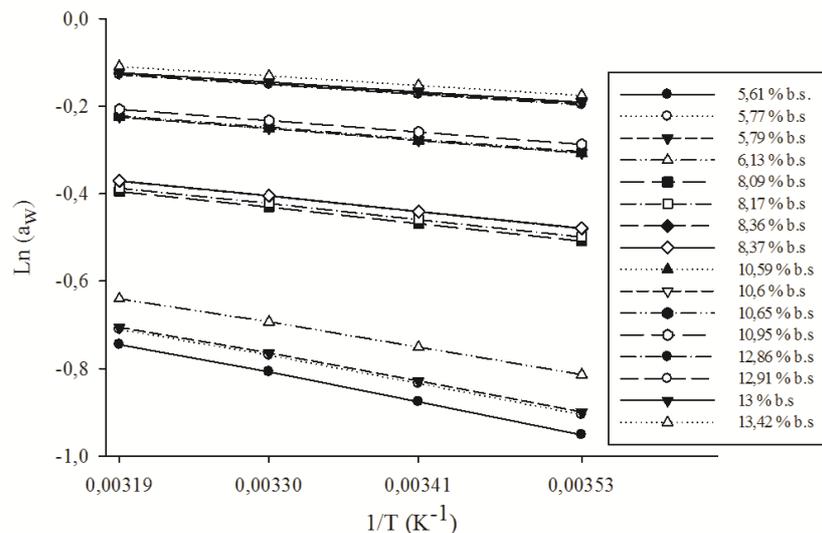
\*\*Significativo a 1% pelo teste de t.

**Figura 1.** Valores experimentais e estimados do calor latente de vaporização da água em função do teor de água de equilíbrio para as sementes de pinhão-manso.

O calor latente de vaporização variou de 2.762,92 a 2.495,56 kJ kg<sup>-1</sup>, sendo que com o decréscimo do teor de água de equilíbrio há um incremento da energia necessária para a evaporação da água das sementes de pinhão-manso. Verifica-se que com o aumento da temperatura, para o mesmo teor de água, ocorre redução do calor latente de vaporização. Silva et al. (2008), estudando o calor latente de vaporização em feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) também verificaram este mesmo comportamento, onde o calor latente variou

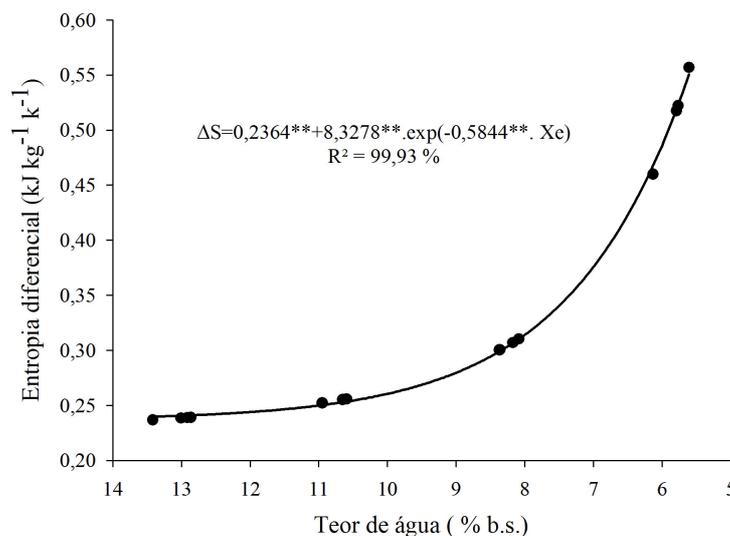
de 2.935 a 2.478 kJ kg<sup>-1</sup> para os teores de água de 10 a 30 % b.s. nas temperatura de 20, 30, 40 e 50 °C.

Os valores de atividade de água (Tabela 1) foram utilizados para a determinação dos valores da entalpia diferencial de desorção. Na Figura 2, são apresentadas as curvas 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 pinhão-manso.



**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<sup>-1</sup>) para as sementes de pinhão-manso.

Na Figura 3 são apresentados os valores da entropia diferencial ( $\Delta S$ ) de desorção em kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).



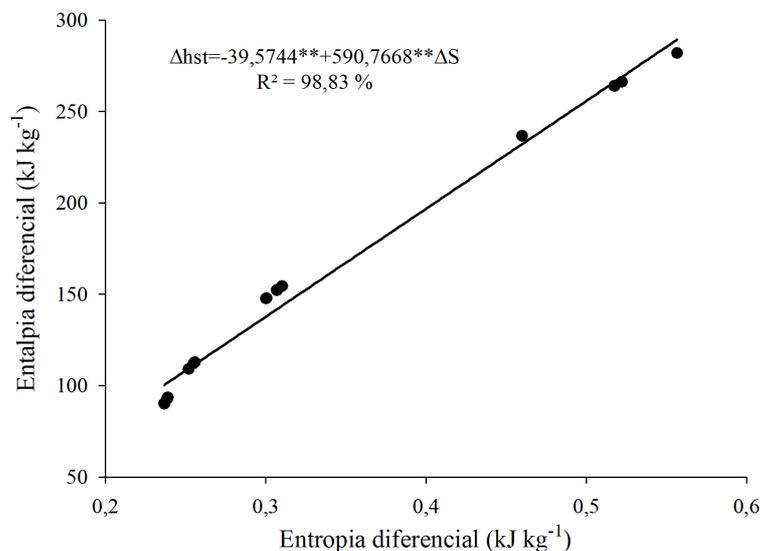
\*\*Significativo a 1% pelo teste de t.

**Figura 3.** Valores experimentais e estimados de entropia diferencial de desorção das sementes de pinhão-manso.

Verifica-se que a entropia diferencial está fortemente relacionada ao teor de água dos grãos, apresentando valores de 0,2368 a 0,5568  $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Nota-se que ocorre uma redução nos valores de entropia diferencial, com a tendência de estabilizar para os maiores teores de água. Nota-se que com o aumento do teor de água tem-se um decréscimo na entropia diferencial tendo uma acentuada dependência entre os dois fatores. Este comportamento esta relacionado com a mobilidade das moléculas de água presentes, durante o processo de desorção. Com a elevada atividade de água há menos locais disponíveis para as ligações entre as

moléculas, implicando em menor demanda de mobilidade das moléculas de água (GONELI et al., 2010). Kaya e Kahyaoglu (2006) e Goneli et al. (2010), estudando as propriedades termodinâmicas de sementes de sésamo e quiabo, respectivamente, verificaram o mesmo comportamento.

Na Figura 4 está apresentada a relação entalpia e entropia no processo de desorção para as sementes de pinhão-manso. Verifica-se que esta relação pode ser representada pela regressão linear, apresentando elevado coeficiente de determinação (98,83%).



\*\*Significativo a 1% pelo teste de t.

**Figura 4.** Relação entalpia - entropia para o processo de desorção da água das sementes de pinhão-manso.

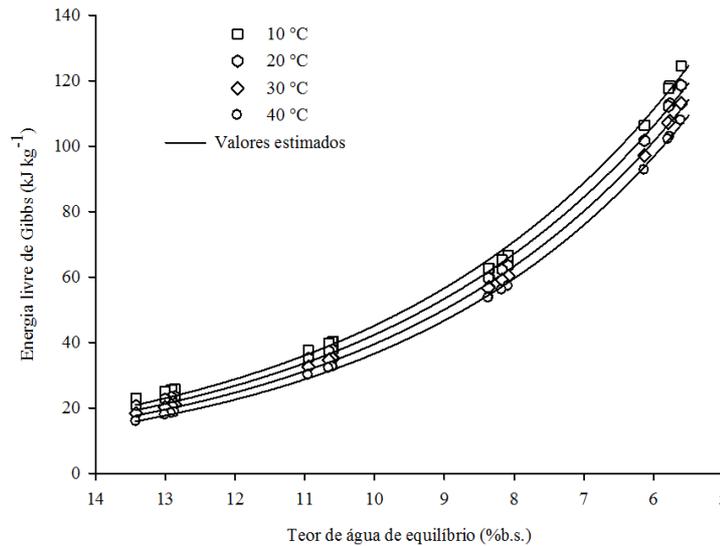
Com a linearidade entre a relação de entalpia diferencial e entropia diferencial de sorção, pode-se considerar válida a teoria isocinética ou teoria da compensação entalpia-entropia para o fenômeno de desorção de água das sementes de pinhão-manso. Bayram et al. (2004) e Ascheri et al. (2009), verificaram este mesmo comportamento para trigo e amido de rizomas do lírio-do-brejo, respectivamente.

O coeficiente angular da regressão da relação entre entalpia e entropia corresponde a temperatura isocinética (ASCHERI et al., 2009). Desta forma, a temperatura isocinética ( $T_B$ ) foi de 590,77 K e o intervalo da temperatura isocinética foi de 641,89 a 539,66 K. Já a temperatura da média harmônica ( $T_{hm}$ ) calculada foi de 292,35 K, valor significativamente diferente dos valores descritos acima.

A compensação linear é verificada apenas se  $T_B \neq T_{hm}$ . Caso  $T_{hm}$ , esteja no intervalo de

temperatura isocinética considera-se um erro experimental. Se  $T_B > T_{hm}$  indica que o processo é controlado pela entalpia, caso contrário,  $T_B < T_{hm}$  o processo será controlado pela entropia (GABAS et al., 2005). Verifica-se que a média harmônica situa-se fora do intervalo de temperatura isocinética e foi diferente da temperatura isocinética. Nota-se que a temperatura isocinética foi maior que a temperatura da média harmônica. Mostrando que o processo 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 (TUNÇ; DUMAN, 2007; MCMINN et al., 2005; TELIS-ROMERO et al., 2005; GONELI, 2008; MOREIRA et al., 2008; THYS et al., 2010).

Na Figura 5 está apresentada a energia livre de Gibbs em função do teor de água para cada temperatura durante o processo de desorção para as sementes de pinhão-manso.



**Figura 5.** Energia livre de Gibbs em função do teor de água das sementes de pinhão-manso.

A energia livre de Gibbs aumenta com o decréscimo do teor de água, sendo positiva para todas as temperaturas estudadas com tendência a estabilizar em níveis mais elevados de teor de água de equilíbrio. A energia livre de Gibbs variou entre 124,47 a 15,83 kJ kg<sup>-1</sup> para os teores de água de 5,06 a 13,42 % b.s.. A energia livre de Gibbs é um parâmetro indicativo da afinidade entre o produto e a água, pois fornece informação sobre a espontaneidade ou não espontaneidade do processo de sorção (MCMINN et al., 2005). Os valores positivos são esperados, uma vez que a dessorção é um processo não espontâneo, conforme observado no presente trabalho para as sementes de pinhão-manso. Este comportamento também foi observado por Oliveira et al. (2010), Goneli et al. (2010) e

Corrêa et al. (2010), estudando sementes de milho doce e quiabo e frutos de café, respectivamente.

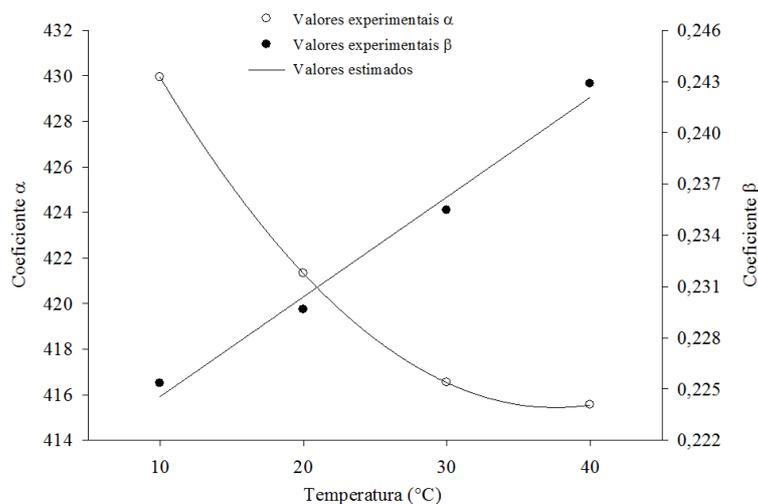
Nota-se que o comportamento deste fenômeno para cada temperatura pode ser descrito pela regressão exponencial (Equação 17):

$$\Delta G = \alpha \cdot \text{Exp}(-\beta \cdot X e^*) \quad (17)$$

em que,

$\alpha$  e  $\beta$ : parâmetros de regressão da equação.

Na Figura 6, estão apresentados os valores dos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  da equação de regressão da energia livre de Gibbs, para as sementes de pinhão-manso. Nota-se que o coeficiente  $\alpha$  diminui com aumento da temperatura. Já o coeficiente  $\beta$  apresenta um acréscimo com aumento da temperatura.



**Figura 6.** Coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  da equação de regressão da energia livre de Gibbs para as sementes de pinhão-manso.

Na Tabela 4, estão apresentadas as equações de regressão dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  da energia livre de Gibbs, para as sementes de pinhão-manso. Nota-se que as duas equações apresentaram elevados coeficientes de determinação, bem como

significância dos coeficientes. Por meio destas equações é possível determinar a energia livre de Gibbs para as sementes de pinhão-manso na faixa de temperatura estudada.

**Tabela 4.** Parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  utilizado para o cálculo da energia livre de Gibbs das sementes de pinhão-manso.

Equações	R <sup>2</sup> (%)
$\alpha = 0,0191^{**} T^2 - 1,4341^{**} T + 442,3688^{**}$	99,99
$\beta = 0,2187^{**} - 0,0006^{**} T$	98,62

\*\*Significativo a 1% pelo teste de t.

## CONCLUSÃO

As propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água das sementes, ocorrendo aumento da energia necessária para a retirada de água do produto com a redução do teor de água.

O processo de desorção das sementes de pinhão-manso é controlado pela entalpia.

A energia livre de Gibbs é positiva para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e aumenta ao longo do processo de desorção, mostrando ser um processo não espontâneo.

**ABSTRACT:** The aim of this study was to determine and evaluate the thermodynamic properties for different levels of water equilibrium of jatropha seeds. The equilibrium moisture content was determined by gravimetric-static method at different temperatures and water activity. The experiment was conducted at the Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Câmpus Rio Verde in the Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais. Seeds of Jatropha, with an initial moisture content of 20,9 % dry basis, dried in an oven with forced air ventilation in the drying temperature of 40 °C to achieve moisture content of 13,6; 11,1; 8,7; 6,4 % dry basis. The values of the thermodynamic properties were obtained from predetermined equations. The results obtained showed that the thermodynamic properties are affected by moisture content, and the latent heat of vaporization of water from the grains increases with decreasing equilibrium moisture content. The desorption process of jatropha seeds is controlled by the enthalpy and Gibbs free energy is positive for the studied temperatures and increases throughout the desorption process, proving to be a non-spontaneous process.

**KEYWORDS:** *Jatropha Curcas* L. Isosteric. Heat. Enthalp. Entropy.

## REFERÊNCIAS

- ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; FREITAS JUNIOR, E. A. 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.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, v. 83, n. 4, p. 423-431, 2002.
- BASTOS, S. M. C. **Propriedades termodinâmicas e adsorção de água de dois genótipos de arroz-vermelho**. Anápolis, 2009. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)- Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 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, 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 e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília, 2009. 395p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. **Westport: The AVI Publishing Company**, 1992. 450 p.
- CASTELLANELLI, M., S. N. M. SOUZA, S. L. SILVA e E. K. KAILER. Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinâmométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 145-153, 2008.
- CORRÊA, P. C.; CHRIST, D.; MARTINS, J. H.; MANTOVANI, B. H. M. Curvas de dessorção 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.; 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. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.
- DEMIRBAS, A. 2009. Biofuels: green energy and technology. **Springer**, Londres.
- FASINA, O. O. Thermodynamic properties of sweet potato. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 75, n. 2, p. 149-155, 2006.
- GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JR, V.; PEDRO, M. A. M. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M. 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. **Variação das propriedades físicas-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. Viçosa, 2008. 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- KAYA, S.; KAHYAOGU, 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.
- 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.
- MARCINKOWSKI, E. A. Estudo da cinética de secagem, curva de sorção e predição e propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja. 2006, 127 p. (Mestrado em Engenharia) Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 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**, Londres, v. 38, v. 5, p. 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**, Londres, v. 88, n. 4, 2008.
- NAYAK, L.; PANDEY, J. P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, Bangladesh, v. 80, p. 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'éonard; G. Pellegriniana J.L.). **Thermochimica Acta**, Pennsylvania, v. 468, n. 3-4, p.1–5, 2008.
- PEREIRA, I. A. M.; QUEIROZ, D. M. de. **Higroscopia**, Viçosa, MG: Centreinar, 1987, 28 p.
- OLIVEIRA, G. H. H; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 45, v. 3, p. 546-554, 2010.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.
- RESENDE, O., ULLMANN, R., SIQUEIRA, V. C., CHAVES, T. H., FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 6, p. 1123-1135, 2011.
- 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.
- SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, p. 1328-1335, 2009.
- SILVA, Wilton P. da; SILVA, Cleide M. D. P. S. e; PRECKER, Jürgen W. and SILVA, Diogo D. P. S. e. Influência da temperatura do ar de secagem no calor latente de vaporização de água em feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde. **Engenharia Agrícola** [online]. 2008, vol. 28, n. 2
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JÚNIOR, V.; PEDRO, M. A. M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, V. 25, p. 297-303, 2005.
- THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 100, n. 3, 2010.
- TIWARI, A.; KUMAR, A.; RAHEMAN, R. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas* L.) with high free fatty acids: an optimized process. **Biomass Bioenerg**, v. 31, n. 8, p. 569-575, 2007.
- TUNÇ, S.; DUMAN, O. Thermodynamic proprieties 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.
- OPENSHAW, K. 2000. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass Bioenerg**. 19, 1-15.
- VILLELA, F. A.; PERES, W. B. (Ed. Tec.) Coleta, beneficiamento e armazenamento. Germinação: do básico ao aplicado. Porto Alegre: Artmed, 2004, p.