

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS GRÃOS DE URUCUM

RENATO S. RODOVALHO¹, HENRIQUE C. S. NETO², ISNEIDER L. SILVA²
NATHAN H. FAGUNDES²

¹ Engenheiro Agrícola, Professor Doutor EBTT, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Goiás, 55 062 3307-7100, renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br.

² Agrônomo, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Goiás.

Apresentado no
XLV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2016
24 a 28 de julho de 2016 - Florianópolis - SC, Brasil

RESUMO: O urucum é tradicionalmente conhecido como condimento e tem origem no Brasil. Seus grãos utilizados na indústria de alimentos, cosméticos e têxteis. Devido a sua importância, neste trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de secagem dos grãos de urucum em diferentes temperaturas do ar de secagem (30, 40, 50 e 60°C) bem como suas propriedades termodinâmicas. Os grãos foram submetidos ao ar de secagem por câmara de ventilação forçada e avaliados gravimetricamente. Vários modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para caracterizar a cinética de secagem. No critério de seleção dos modelos foi considerado o coeficiente de determinação da regressão não linear, o erro médio relativo e o erro médio estimado. A partir da equação de Arrhenius foram obtidos o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação usada para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A equação de Page foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem de grãos de urucum nas temperaturas estudadas. O aumento da temperatura do ar de secagem proporcionou a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e manteve entropia negativa.

PALAVRAS-CHAVE: *Bixa orellana*, difusividade, energia de ativação

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ANNATTO GRAINS

ABSTRACT: The annatto is traditionally known as a condiment and originates in Brazil. Its grains have used in the food industry, cosmetics and textiles. Due to its importance, this study aimed to evaluate the drying kinetics of annatto beans at different temperatures of the drying air (30, 40, 50 and 60 ° C) and thermodynamic properties. The grains were subjected to air drying by forced ventilation chamber and assessed gravimetrically. Several mathematical models were fitted to experimental data to characterize the drying kinetics. In the selection criteria of the models was considered the coefficient of determination of non-linear regression, the mean relative error and the estimated mean error. From the Arrhenius equation were obtained the effective diffusion coefficient and the activation energy used for the calculation of enthalpy, entropy and Gibbs free energy. The equation Page was the best model to represent the drying kinetics of annatto grain at temperatures studied. The increase in drying air temperature caused a reduction in enthalpy, increased Gibbs free energy and entropy remained negative.

KEYWORDS: *Bixa orellana*, diffusivity, activation energy

INTRODUÇÃO: O urucum é um dos principais corantes naturais utilizados mundialmente, ressaltando-se sua aplicação na indústria alimentícia em queijos, manteigas, margarinas, salsichas, sorvetes, refrigerantes, e carnes, e também, para tingimento de tecidos, coloração aos vernizes, em rações para aves, na medicina e em cosméticos (ALVES et al., 2008). Para a estocagem e comercialização dos grãos de urucum é necessário reduzir a quantidade de água do material e conseqüentemente sua atividade biológica. Desse modo o processo de secagem torna-se uma etapa essencial de pré-processamento dos grãos. A análise da cinética de secagem fornece informações sobre o comportamento da transferência de massa entre os grãos e o agente de secagem, são informações importantes para o desenvolvimento de equipamentos de secagem e simulação de secagem. O conhecimento sobre as propriedades termodinâmicas, que incluem entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, relacionada para o processo de secagem de produtos agrícolas, fornece informações necessárias para calcular a demanda de energia necessária em processos de secagem (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Conhecendo o potencial dos grãos de urucum e a necessidade do processo de secagem para o seu armazenamento, o objetivo neste trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de secagem dos grãos de urucum em diferentes temperaturas do ar de secagem (30, 40, 50 e 60°C) bem como suas propriedades termodinâmicas.

MATERIAL E MÉTODOS: A coleta dos frutos de urucum foi realizada em fevereiro de 2015, em plantas localizadas no Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, no estado de Goiás. Os frutos foram levados para o laboratório de Fisiologia Vegetal do próprio campus onde foi realizada a extração dos grãos a seco. Posteriormente os grãos foram colocados sobre jornal em cima de uma bancada para repouso em temperatura ambiente por 8 horas para redução da água superficial. Em seguida foi determinado o teor de água inicial das amostras (BRASIL, 2009). A secagem foi realizada em câmara de ventilação forçada, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 °C e velocidade do ar constante de secagem em 1 m s⁻¹. As amostras de grãos de urucum foram dispostas em camada delgada com 4 repetições, sendo 18 g de cada amostra em placas petri. A redução da água dos grãos de urucum foi acompanhada pelo método gravimétrico até o alcance do equilíbrio higroscópico das amostras (SANTOS et al., 2014). Os modelos matemáticos utilizados para ajustes aos dados experimentais da secagem dos grãos de urucum foram Page (Equação 1), Henderson e Pabis (Equação 2), Exponencial de Dois Termos (Equação 3) e Logistic (Equação 4). A determinação do coeficiente de difusão foi realizado pelo ajuste do modelo da difusão líquida aos dados da secagem dos grãos para a forma geométrica esférica pela Equação 5, com aproximação por oito termos.

$$RX = \exp(-k * t * a) \quad (1)$$

$$RX = a * \exp(-k * t) \quad (2)$$

$$RX = a * \exp(-k * t) + (1 - a) * \exp(-k * a * t) \quad (3)$$

$$RX = a * b * \exp(k * t) \quad (4)$$

$$RX = 6 / \pi^2 \sum 1 / n^2 * \exp(-(n^2 * \pi^2 * D_{ef} * t) / R^2) \quad (5)$$

em que,

RX - Razão do teor de água do produto, adimensional;

k e k1 - Constantes de secagem, adimensional;

a e b - Coeficientes dos modelos, adimensional;

t - Tempo de secagem, h;

n – Número de termos;

D_{ef} – Difusividade efetiva, $m s^{-1}$, e
 R – Raio equivalente, m.

As análises de regressão não linear foram realizadas pelo método Quasi-Newton, com avaliação dos parâmetros pelo teste t a 5% de intervalo de confiança e o grau de ajuste de cada modelo foi considerado a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), o erro médio relativo (P) e o desvio-padrão da estimativa (SE). Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R^2 mais próximo à unidade, P inferior a 10% e valor de SE mais reduzido. A determinação da entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs, (ΔG) foi realizada pelo método descrito por JIDEANI & MPOTOKWANA (2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A tabela 1 apresenta os parâmetros estatísticos para seleção dos modelos ajustados aos dados experimentais dos grãos de urucum submetidos ao ar de secagem. Verifica-se que todos os modelos ajustados apresentaram ajustes satisfatórios para toda a faixa de temperatura estudada: Logistic apresentou os menores valores de SE, Exponencial de Dois Termos obteve os menores valores de P. Entretanto, nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, apenas o modelo de Page, além de apresentar baixos valores de SE, os valores de P inferiores a 10% e os valores de R^2 mais próximos a magnitude, obteve também os valores dos coeficientes significativos a 5% de probabilidade do teste t, como pode ser observado na Tabela 2. Assim, Page é o melhor modelo indicado para a representação da cinética de secagem dos grãos de urucum nas condições estudadas. SANTOS et al (2014) também indicaram o modelo de Page foi o melhor para descrever o processo de secagem dos resíduos de urucum.

TABELA 1. Coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem de grãos de Urucum.

Modelo	SE	R^2 (%)		SE	P (%)	
		30 °C	40 °C		30 °C	40 °C
Page	0,068	8,71	98,33	0,009	0,46	99,97
Henderson e Pabis	0,076	6,53	98,33	0,091	4,77	97,82
Exponencial de Dois Termos	0,010	0,65	99,96	0,009	0,33	99,96
Logistic	0,010	1,15	99,95	0,009	0,53	99,96
		50°C		60°C		
Page	0,011	0,39	99,96	0,042	1,81	99,74
Henderson e Pabis	0,016	0,30	99,96	0,055	1,81	99,56
Exponencial de Dois Termos	0,011	0,40	99,96	0,012	0,39	99,97
Logistic	0,009	0,57	99,96	0,009	0,61	99,97

TABELA 2. Coeficientes do modelo de Page ajustados para a secagem do urucum em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar.

Coeficientes	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
k	0,5736*	0,6229*	0,9690*	1,5287*
a	1,4540*	1,4707*	1,4495*	1,3645*

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.

Os coeficientes de difusão efetivo obtidos pelo modelo da difusão líquida apresentaram magnitudes de $3,86 \cdot 10^{-11}$; $3,79 \cdot 10^{-11}$; $4,83 \cdot 10^{-11}$; $7,51 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$ para as temperaturas de 30,

40, 50, e 60 °C. Este fenômeno indica que o coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura de secagem, o que favorece a movimentação desse fluido nos capilares do grão. Na Tabela 3 observam-se os valores da ΔH , ΔS e a ΔG para as temperaturas de estudadas. verifica-se que a ΔH reduziu com o incremento da temperatura, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Os valores de ΔS apresentam um comportamento similar à ΔH , indicando que a redução da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando num aumento da ordem do sistema água-produto. Os valores negativos de ΔS podem ser atribuídos à existência de alteração química ou modificações na estrutura do grão, durante o processo de secagem (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Os valores da ΔG aumentaram com a elevação da temperatura, e seus valores foram positivos, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea, indicando que este processo de dessorção não foi espontâneo (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009).

TABELA 3. Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de Urucum.

T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
30	19641,08	-363,50	129834,75
40	19559,74	-363,76	133471,03
50	19478,40	-364,02	137109,91
60	19397,06	-364,26	140751,31

CONCLUSÕES: A equação de Page foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem de grãos de urucum nas temperaturas estudadas. O aumento da temperatura do ar de secagem proporcionou a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e manteve entropia negativa.

AGRADECIMENTOS: Ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

ALVES R. W.; SOUZA A. A. U.; SOUZA S. M. A. G. U. Extração por agitação mecânica de sementes de urucum (*Bixa orellana*), purificação e análise dos extratos por espectrofotometria e HPLC. *Tecnologia & Ciência Agropecuária*. v. 2, n. 1, p. 27-34, 2008.

BRASIL. **Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília: MAPA/ACS, 2009, 399p.

JIDEANI V. A.; MPOTOKWANA A. S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*. v. 92, n. 2 p. 182-188, 2009.

SANTOS D. C.; QUEIROZ A. J. M.; FIGUEIRÊDO R. M. F.; OLIVEIRA E. N. A. Difusividade efetiva e energia de ativação em farinhas de grãos residuais de urucum. *Comunicata Scientiae*. v. 5, n. 1, p. 75-82, 2014.