

ENTALPIA, ENTROPIA E TEORIA DA COMPENSAÇÃO ENTALPIA-ENTROPIA NA ADSORÇÃO DE GRÃOS DE CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius* L.)

JAQUELINE FERREIRA VIEIRA BESSA¹, OSVALDO RESENDE², DANIEL EMANUEL CABRAL DE OLIVEIRA³

¹Doutoranda em Ciências Agrárias - Agronomia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, (64) 3620-5600, e-mail: jaqueline@agricola.eng.br

²Doutor Engenharia Agrícola, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, (64) 3620-5600, e-mail: osvresende@yahoo.com.br

³Doutor em Ciências Agrárias - Agronomia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Iporá, (64) 3674-0400, e-mail: oliveira.d.e.c@gmail.com

Apresentado no
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

RESUMO: Objetivou-se nesta pesquisa determinar os valores de entalpia e entropia diferenciais e por meio da teoria da compensação qual fenômeno que controla a adsorção dos grãos de cártamo cultivar S-351. O teor de água de equilíbrio do cártamo foi determinado pelo método estático direto, utilizando o equipamento Hygropalm Model Aw 1 para as temperaturas entre 10 e 40 °C e a atividade de água para cada temperatura entre 0,462 a 0,726. Foi utilizado o modelo de Chung-Pfost que obteve melhor ajuste aos dados de equilíbrio higroscópico de grãos de cártamo. Os valores de entalpia e entropia diferencial aumentaram com a redução do teor de água, evidenciando um incremento da energia necessária para a redução do teor de água dos grãos de cártamo. A teoria de compensação entalpia-entropia pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de adsorção da água dos grãos de cártamo controlado pela entalpia.

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio higroscópico, Propriedades termodinâmicas, Teor de água.

ENTHALPY, ENTROPY AND THEORY THE ENTHALPY-ENTROPY COMPENSATION ADSORPTION OF SAFFLOWER GRAINS (*Carthamus tinctorius* L.)

ABSTRACT: The objective of this work was to determine the values of enthalpy and entropy differential and by compensation theory which control the desorption phenomenon of the safflower grains cultivar S-351. The equilibrium moisture content of safflower grains was determined by the indirect method using static equipment Model Aw Hygropalm 1 for temperatures between 10 and 40 °C and water activity for each temperature, between 0.462 and 0.726. We used the model Chung-Pfost we got the best adjustment to the data of equilibrium moisture content of the safflower grains. The values of differential enthalpy and entropy differential increased with the decreasing values of moisture content, indicating an increase in the energy needed to reduce the moisture content of the safflower grains. The theory enthalpy-entropy compensation can be satisfactorily applied to the sorption phenomena and the process of desorption of water from the safflower grains was controlled by enthalpy.

KEYWORDS: Hygroscopic equilibrium, Thermodynamic properties, Moisture content.

INTRODUÇÃO: O Cártamo (*Carthamus tinctorius* L.), família Asteraceae, uma cultura anual, é nativa da Ásia, onde é amplamente cultivada para tingimento têxtil e para um óleo comestível, que é extraído das sementes (POLUNIN, 1991). O conhecimento das propriedades termodinâmicas dos produtos agrícolas é importante para projetar equipamentos, estudar as propriedades da água adsorvida, calcular a energia requerida nesse processo e ainda avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (CORRÊA et al., 2010). Recentemente, parâmetros termodinâmicos, como entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, foram investigados em diferentes produtos, entre os quais: frutos de café (GONELI et al., 2013), pinhão-

manso (OLIVEIRA et al., 2014), nabo forrageiro (SOUSA et al., 2015), cactos (HASSINI et al., 2015) e pimenta ‘Cabacinha’ (SILVA et al., 2016). Ressalta-se que não foram encontrados estudos sobre as propriedades termodinâmicas dos grãos de cártamo. Assim, o objetivo neste trabalho foi determinar os valores de entalpia e entropia diferenciais e por meio da teoria da compensação qual fenômeno que controla a adsorção dos grãos de cártamo cultivar S-351

MATERIAL E MÉTODOS: A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde localizado no município de Rio Verde, GO. Foram utilizados grãos de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) cedidas pela empresa americana California Oils Corporation. Após a aquisição, determinou-se o teor de água dos grãos pelo método da estufa a 105 ± 3 °C, durante 24 h, em três repetições (BRASIL, 2009). Os grãos foram levados ao umedecimento à B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand) com temperatura de 30 °C e 90% de umidade relativa até o ganho de teor de água. Em seguida, os grãos foram colocados em sacos plásticos. Durante o umedecimento, o teor de água dos grãos foi monitorado pelo ganho de água, até atingirem 6,57; 6,9; 7,3; 7,7; 8,3 e 9,14% (base seca, bs). As isotermas de sorção dos grãos de cártamo foram determinadas utilizando o método estático indireto, sendo a atividade de água (a_w) determinada por meio do equipamento Hygropalm Model Aw1. Para cada teor de água, foram utilizadas três amostras de aproximadamente 28,5 g, as quais foram colocadas individualmente no recipiente do equipamento e acondicionados em B.O.D. regulada a 10, 20, 30 e 40 °C e a atividade de água para cada temperatura entre 0,462 a 0,726. O modelo de Chung-Pfost (Eq. 1) foi utilizado para o cálculo dos valores de atividade de água, necessários para a determinação dos valores da entalpia diferencial, entropia diferencial e a teoria da compensação.

$$Xe = 23,1706^{**} - 3,6272^{**} \cdot \ln[-(T + 117,0422^{**}) \cdot \ln(a_w)] \quad (1)$$

**Significativo a 1% de significância.

em que,

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

Para determinar a entalpia diferencial, entropia diferencial e a teoria da compensação foram determinada conforme a metodologia descrita SOUSA et al. (2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Na Figura 1 estão apresentados os valores de entalpia diferencial (h_{st}) e entropia diferencial (S) de adsorção dos grãos de cártamo, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).

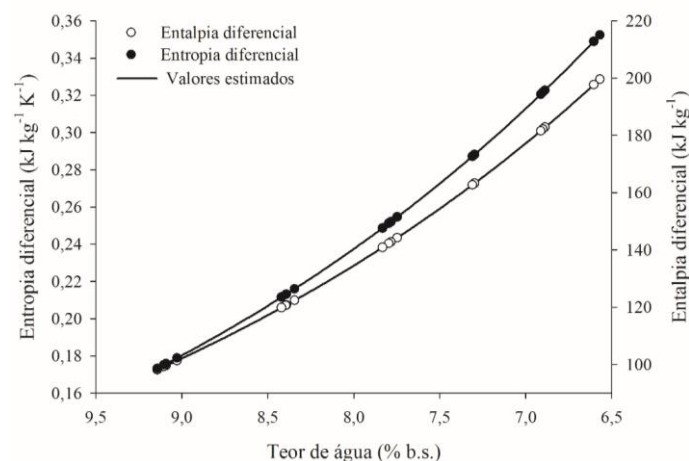


FIGURA 1. Valores observados e estimados de entalpia e entropia diferencial de adsorção dos grãos de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

Os valores de entalpia e entropia diferenciais apresentaram tendências similares em relação ao teor de água, sendo que a entalpia e a entropia diferenciais também apresentam tendência a se estabilizar para elevados teores de água. A entalpia e a entropia diferenciais aumentam com a redução do teor de água dos grãos de cártamo, Figura 1, em consonância com os resultados obtidos para as sementes de pinhão-manso (OLIVEIRA et al., 2014). Além disso, verifica-se que os valores de entalpia e entropia

diferencial variaram de 98,19 a 199,63 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ e 0,173 a 0,352 $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectivamente, para a faixa de teor de água de 6,57 a 9,14% b.s.. Este comportamento da entropia está relacionado com a mobilidade das moléculas de água, presentes durante o processo de adsorção. Na Tabela 4, estão apresentadas as equações para determinar a entalpia e entropia diferencial, bem como os coeficientes de determinação para os grãos de cártamo. As equações apresentaram elevados coeficientes de determinação e baixo erro médio relativo. Além disso, todos os parâmetros das equações foram significativos a 1% de significância pelo teste t, evidenciando a adequação das equações aos dados experimentais.

TABELA 1. Equações e coeficientes de determinação de entalpia (h_{st}) e entropia diferenciais (S) de adsorção dos grãos de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

| Propriedades Termodinâmicas | Equações | R ² (%) |
|-----------------------------|--|-----------------------|
| Entalpia diferencial | $h_{st}=1221,026^{**} \cdot \exp(-0,276^{**} \cdot X_e)$ | 99,99 |
| Entropia diferencial | $S=2,1557^{**} \cdot \exp(-0,2757^{**} \cdot X_e)$ | 99,99 |

**Significativo a 1% pelo teste de t.

Na relação entre entalpia e entropia no processo de adsorção para os grãos de cártamo, os dados se ajustaram ao modelo linear (Figura 2). Nota-se a elevada precisão experimental pelo elevado coeficiente de determinação (99,99%). 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 adsorção de água dos grãos de cártamo. SOUSA et al. (2015) e SILVA et al. (2016) verificaram comportamento semelhante para sementes de nabo forrageiro e pimenta.

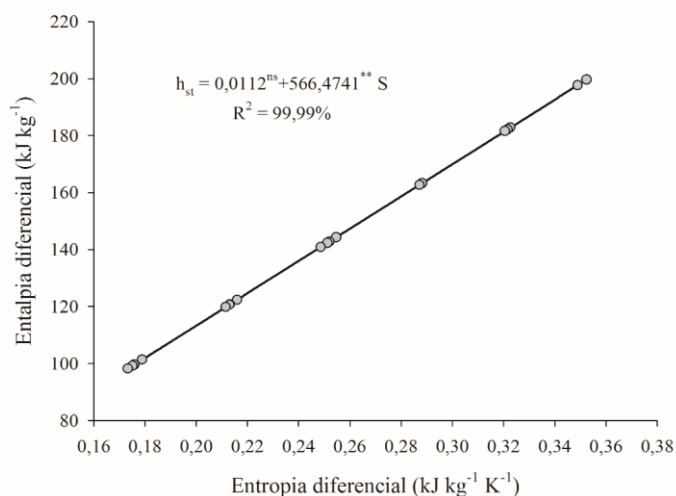


FIGURA 2. Relação entalpia - entropia para o processo de adsorção da água dos grãos de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados do Teste de Krug e a temperatura isocinética para os grãos de cártamo. O valor obtido de média harmônica está fora do intervalo de temperatura isocinética e foi diferente da temperatura isocinética.

TABELA 2. Temperatura isocinética para o processo de adsorção dos grãos de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

| | |
|---|------------------|
| Temperatura isocinética (T_B) | 566,47 |
| Temperatura média harmônica T_{hm} | 292,35 |
| Variância da temperatura isocinética $Var(T_B)$ | 0,0011 |
| Intervalo de temperatura isocinética | [566,37; 566,57] |

Ainda na Tabela 2, a temperatura isocinética foi maior que a temperatura da média harmônica, indicando 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 vários produtos (LAGO et al., 2013; SOUSA et al., 2015; LAGO e NOREÑA, 2015; SILVA et al., 2016).

CONCLUSÕES: A teoria de compensação entalpia-entropia pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de adsorção da água dos grãos de cártamo controlado pela entalpia.

REFERÊNCIAS

- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília, 2009. 395p.
- 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**, v.57, n.5, p.595-601, 2010.
- GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. **LWT - Food Science and Technology**, v.50, n.2, p.386-391, 2013.
- HASSINI, L.; BETTAIEB, E.; DESMORIEUX, H.; TORRES, S.S.; TOUIL, A. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products**, v.67, n.1, p.457-465, 2015.
- LAGO, C.C.; LIENDO-CÁRDENAS, M.; NOREÑA, C.P.Z. Thermodynamic sorption properties of potato and sweet potato flakes. **Food and Bioproducts Processing**, v.91, n.4, p.389-395, 2013.
- LAGO, C.C.; NOREÑA, C.P.Z. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse. **Food Bioscience**, v.12, n.1, p.26-33, 2015.
- OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; SOUZA, K.A.; SMANIOTTO, T.A.S. Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão. **Bioscience Journal**, v.30, suplemento 1, p.147-157, 2014.
- OLUNIN, O. **Guía de campo de las flores de Europa**. Barcelona: Omega, 1991. p.538-541.
- SILVA, H.W.; COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; SOARES, R.S.; VALE, L.S. R. Thermodynamic properties of pepper seeds - variety 'Cabacinha'. **Científica**, v.44, n.1, p.14-22, 2016.
- SOUZA, K.A.; RESENDE, O.; GONELI, A.L.D.; SMANIOTTO, T.A.D.S.; OLIVEIRA, D.E.C. Thermodynamic properties of water desorption of forage turnip seeds. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.37, n.1, p.11-19, 2015.