

## DETERMINAÇÃO DO CALOR ISOSTÉRICO INTEGRAL DO CÁRTAMO (*Carthamus tinctorius* L.)

JAQUELINE F. V. BESSA<sup>1</sup>, OSVALDO RESENDE<sup>2</sup>, DANIEL EMANUEL C. DE OLIVEIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Eng. Agrícola, Doutoranda, IF Goiano, Rio Verde – GO, Fone: (0XX64) 99231.8084, jaqueline@agricola.eng.br

<sup>2</sup> Eng. Agrícola, Prof. Doutor, Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, IF Goiano, Rio Verde – GO

<sup>3</sup> Eng. Agrícola, Prof. Doutor, Engenharia Agrícola, IF Goiano, Iporá – GO

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

**RESUMO:** O objetivo no trabalho foi determinar o calor isostérico do cártamo da cultivar S-351 em função do teor de água de equilíbrio dos grãos para as diversas condições de temperatura e atividades de água. As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método estático indireto para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e a atividade de água para cada temperatura entre 0,462 a 0,726. Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir das isotermas de adsorção dos grãos de cártamo, por meio do modelo de Chung-Pfost. A partir dos resultados obtidos calculou-se o calor isostérico para cada teor de água de equilíbrio. O calor isostérico integral foi obtido adicionando valores de calor isostérico líquido de sorção e o valor do calor latente de vaporização da água livre. Observou-se que o calor isostérico aumenta com a redução do teor de água dos grãos de cártamo, indicando redução do teor de água e a necessidade de maior energia necessária para a remoção da água do produto. Os valores de calor isostérico para os grãos de cártamo na faixa de 6,6 a 9,0% (bs) variam de 2.642,08 a 2.540,64 kJ kg<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Temperatura. Teor de água. Atividade de água.

### DETERMINING THE INTEGRAL ISOSTERIC HEAT OF SAFFLOWER (*Carthamus tinctorius* L.)

**ABSTRACT:** The objective of this work was to determine the isosteric heat of safflower cultivar S-351 as a function of the equilibrium moisture content of the grains for the various temperature conditions and water activities. The adsorption isotherms were obtained by the indirect static method at temperatures of 10, 20, 30 and 40 °C and the water activity for each temperature was between 0.462 and 0.726. The values of water activity, temperature and equilibrium moisture content were obtained from the adsorption isotherms of the safflower grains, using the Chung-Pfost model. From the results obtained the isosteric heat was calculated for each equilibrium moisture content. The integral isosteric heat was obtained by adding isosteric liquid values of sorption and the value of the latent heat of vaporization of free water. It was observed that the isosteric heat increases with the reduction of the moisture content of the safflower grains, indicating reduction of the moisture content and the need for

greater energy required to remove water from the product. The isosteric heat values for safflower grains in the range of 6.6 to 9.0% (bs) range from 2642.08 to 2540.64 kJ kg<sup>-1</sup>.

**KEYWORDS:** Temperature. Moisture content. Water activity.

## INTRODUÇÃO

O cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) é uma espécie cultivada há mais de dois milênios e ultimamente vem sendo cultivado em, praticamente, todos os continentes. Esta cultura é uma alternativa para a produção de óleo, para utilização na alimentação humana e na indústria para diversos fins. Além de ser uma das opções econômicas em regiões áridas ou semiáridas. As sementes desta espécie possuem elevados teores de óleo que podem chegar a 50%. O óleo de cártamo apresenta altos teores de ácidos linoleico e oleico, que são considerados de ótima qualidade para o consumo humano, apresentando menores riscos à saúde (SILVA, 2013).

Pensando na qualidade dos grãos até o seu consumo e no produto final quando este é utilizado para extração de óleo e afins, a redução da quantidade de água é essencial para o armazenamento dos grãos que é realizado a partir da secagem. É necessário estudar todos os fenômenos da secagem de cada produto agrícola, pois a composição de cada produto varia e diferencia, como também o tempo de secagem e o tempo de início de ativação da retirada de água de seu interior.

O conhecimento do calor isostérico em função do teor de água de equilíbrio é essencial nos estudos de secagem e armazenamento de produtos agrícolas servindo para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem além de fornecer dados sobre o estado da água no produto (COSTA et al., 2013).

Devido a escassez de informações sobre a pós-colheita das sementes de cártamo, nesta pesquisa objetivou-se determinar o calor isostérico do cártamo da cultivar S-351 em função do teor de água de equilíbrio das sementes para as diversas condições de temperatura e atividades de água.

## 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 utilizadas sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) cedidas pela empresa americana California Oils Corporation. Após a aquisição, determinou-se o teor de água das sementes pelo método da estufa a  $105 \pm 3$  °C, durante 24 h, em três repetições (BRASIL, 2009).

As sementes foram levadas 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, as sementes foram colocadas em sacos plásticos.

Durante o umedecimento, o teor de água das sementes foi monitorado pelo ganho de água, até atingirem 6,6; 6,9; 7,3; 7,7; 8,3 e 9,1% (base seca, bs).

As isotermas de sorção das sementes 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 28,5g, as quais foram colocadas individualmente no recipiente do equipamento e acondicionados em B.O.D. regulada a 10, 20, 30 e 40 °C.

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas, cujas equações estão apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1. Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de higroscopicidade de produtos vegetais.

**Mathematical models used to predict the hygroscopicity of vegetable products.**

Designação do modelo	Modelo	
$X_e = a - b \cdot \ln[-(T + c) \cdot \ln(a_w)]$	Chung-Pfost	(1)
$X_e = \exp[a - (b \cdot T) + (c \cdot a_w)]$	Copace	(2)
$X_e = [\exp(a - b \cdot T) / -\ln(a_w)]^{\frac{1}{c}}$	Halsey Modificado	(3)
$X_e = a \cdot (a_w^{b/T^c})$	Sabbah	(4)
$X_e = \exp\{a - (b \cdot T) + [c \cdot \exp(a_w)]\}$	Sigma Copace	(5)
$X_e = (a + b \cdot T) / [a_w / (1 - a_w)]^{1/c}$	Oswin Modificado	(6)
$X_e = [\ln(1 - a_w) / (a \cdot (T^b))]^{\frac{1}{c}}$	Cavalcanti Mata	(7)
$X_e = [\ln(1 - a_w) / (-a \cdot (T + b))]^{\frac{1}{c}}$	Henderson Modificado	(8)
$X_e = [\ln(1 - a_w) / (-a \cdot (T + 273,16))]^{\frac{1}{b}}$	Henderson	(9)

Para o ajuste dos modelos matemáticos foi realizada análise de regressão não linear, pelo método Gauss Newton. Para verificar o grau de ajuste de cada modelo considerou-se a significância do coeficiente de regressão pelo teste t adotando-se o nível de 1% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores do erro médio relativo (P), do erro médio estimado (SE), *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ ) e o comportamento da distribuição dos resíduos. O erro médio relativo, erro médio estimado e o teste de *Qui*-quadrado foram calculados para cada modelo matemático utilizando as seguintes expressões, respectivamente:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (10)$$

$$SE = \sqrt{\frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (11)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{|Y - \hat{Y}|^2}{GLR} \quad (12)$$

em que,

Y- valor experimental;

$\hat{Y}$  - valor estimado pelo modelo;

n - número de observações experimentais, e

GLR - graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

Os valores do calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial), para cada teor de água de equilíbrio, foram obtidos por meio da equação Clausius-Clayperon (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976) como mostrada a seguir:

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (13)$$

em que,

$T_a$  - temperatura absoluta, K;

$\Delta h_{st}$  - calor isostérico líquido de sorção, kJ kg<sup>-1</sup>;

R - constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, sendo para o vapor d'água 0,4619 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Integrando a Equação 13 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, obtém-se o calor isostérico líquido de sorção, para cada teor de água de equilíbrio, conforme a Equação 14 (WANG & BRENNAN, 1991):

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_a} + C \quad (14)$$

em que,

C - coeficiente do modelo.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir das isotermas de adsorção das sementes cártamo, utilizando o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais. O calor isostérico integral de sorção foi obtido adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre de acordo com a Equação 15:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot \exp(-b \cdot X e^*) + c \quad (15)$$

em que,

$Q_{st}$  - calor isostérico integral de sorção, kJ kg<sup>-1</sup>, e

a, b e c - coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre (L), em kJ kg<sup>-1</sup>, necessário ao cálculo de  $Q_{st}$ , foi obtido utilizando-se a temperatura média (T) na faixa em estudo, em °C, por meio da seguinte equação:

$$L = 2.502,2 - 2,39 \cdot T \quad (16)$$

em que,

L - calor latente de vaporização da água livre, kJ kg<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios da atividade de água das sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.), obtidas pelo processo de adsorção, em função da temperatura (°C) e do teor de água de equilíbrio (decimal).

TABELA 2. Valores médios da atividade de água (decimal) das sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.), obtidas pelo processo de adsorção, em função da temperatura (°C) e do teor de água de equilíbrio (%bs).

**Mean values of the water activity (decimal) of the safflower seeds (*Carthamus tinctorius* L.), obtained by the adsorption process, as a function of temperature (° C) and equilibrium moisture content (% bs).**

Teor de água de equilíbrio (% bs)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
7,21	0,333	-	-	-
7,34	-	0,378	-	-
7,31	-	-	0,400	-
7,25	-	-	-	0,422
9,63	0,433	-	-	-
9,62	-	0,497	-	-
9,67	-	-	0,521	-
12,19	0,527	-	-	-
9,49	-	-	-	0,538
12,99	0,558	-	-	-
12,06	-	0,573	-	-
12,07	-	-	0,611	-
13,29	-	0,620	-	-
11,93	-	-	-	0,622
13,31	-	-	0,650	-
13,03	-	-	-	0,669

De modo geral, verificou-se (Tabela 2) que ocorre um aumento do teor de água de equilíbrio para uma mesma temperatura com o acréscimo da atividade de água, corroborando com OLIVEIRA et al. (2017).

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico ajustados para as sementes de cártamo, obtidos por adsorção, para diferentes condições de temperatura.

TABELA 3. Parâmetros dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para as sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) com seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ , %), erros médios estimado (SE, decimal) e relativo (P, %), *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ , decimal) e tendência de distribuição dos resíduos.

**The parameters of the models adjusted to the moisture content of hygroscopic equilibrium for safflower seeds (*Carthamus tinctorius* L.) with their respective coefficients of determination ( $R^2$ ,%), estimated mean (SE, decimal) and relative (P,%) Chi-square ( $\chi^2$ , decimal) and trend distribution of residues.**

Modelos	Parâmetros	SE	P	$\chi^2$	$R^2$	Distribuição de Resíduos
Chung-Pfost	a= 23,1706**	0,069	0,677	0,0047	99,45	A
	b= 3,6272**					
	c= 117,0422**					
Copace	a= 1,1790**	0,088	0,885	0,0077	99,09	A
	b= 0,0032**					
	c= 1,560965**					
Halsey Modificado	a= 3,887411**	0,083	0,749	0,0070	99,18	A

	b= 0,006902 <sup>**</sup> c= 2,16336 <sup>**</sup>					
Sabbah	a= 15,42607 <sup>**</sup> b= 0,93362 <sup>**</sup> c= 0,07015 <sup>**</sup>	0,132	1,291	0,0175	97,95	A
Sigma Copace	a= 0,564856 <sup>**</sup> b= 0,003199 <sup>**</sup> c= 0,84816 <sup>**</sup>	0,077	0,763	0,0060	99,25	A
Oswin Modificado	a= 7,105151 <sup>**</sup> b= -0,021172 <sup>**</sup> c= 2,737047 <sup>**</sup>	0,081	0,784	0,0066	99,22	A
Cavalcanti Mata	a= -0,017103 <sup>**</sup> b= 0,1225 <sup>**</sup> c= 1,769402 <sup>**</sup>	0,103	0,997	0,0105	98,76	A
Henderson Modificado	a= 0,0001 <sup>**</sup> b= 148,8543 <sup>**</sup> c= 1,7671 <sup>**</sup>	0,092	0,936	0,0084	99,02	A
Henderson	a= 0,000081 <sup>**</sup> b= 1,789511 <sup>**</sup>	0,152	1,590	0,0230	97,18	A

Os modelos Chung-Pfost (maior valor: 99,45%), Copace, Halsey Modificado, Sigma Copace, Oswin Modificado, Henderson Modificado e Henderson apresentaram o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 99%. Além disso, o modelo de Chung-Pfost apresentou os menores valores do erro médio estimado (SE) e *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ ), sendo que a capacidade de um modelo representar adequadamente é inversamente proporcional aos valores destes parâmetros, ou seja, quanto menores os valores, melhor será o ajuste do modelo em relação aos dados experimentais.

Com relação ao erro médio relativo (P), nota-se que o modelo Chung-Pfost também apresentou o menor valor, já os modelos Sabbah e Henderson apresentaram os maiores valores. Os modelos analisados apresentaram valores de P menores que 10%, que, de acordo com MOHAPATRA & RAO (2005), indica serem apropriados para a representação da higroscopicidade das sementes de cártamo.

Considerando a distribuição de resíduos, verificou-se que todos os modelos apresentaram distribuição aleatória, indicando ajuste adequado aos dados experimentais.

Assim, considerando os parâmetros estatísticos, todos os modelos analisados podem ser utilizados para descrever a higroscopicidade das sementes de cártamo. Sendo que o modelo de Chung-Pfost apresentou maior coeficiente de determinação, distribuição aleatória dos resíduos e menores valores dos erros médios relativo e estimado, bem como menor magnitude no teste de *Qui*-quadrado, sendo selecionado para a predição do teor de água de equilíbrio das sementes de cártamo.

CORRÊA et al. (2016) e ULLMANN et al. (2017), estudando a higroscopicidade das sementes de beterraba e sorgo sacarino, respectivamente, verificaram que o modelo de Chung-Pfost se ajustou melhor aos dados experimentais. Já CORRÊA et al. (2014), estudando as isotermas de sorção (adsorção e dessorção) de frutos de *Coffea canephora*, verificaram que o modelo de Sigma Copace se ajustou melhor aos dados experimentais. Sousa et al. (2013) estudando as isotermas de dessorção de nabo-forrageiro descreveram que é possível ajustar uma única equação de COPACE para os dois métodos avaliados, dinâmico e estático.

Na Figura 1 estão apresentados os valores experimentais do teor de água de equilíbrio das sementes de cártamo, obtidos por adsorção, bem como suas isotermas estimadas pelo modelo de Chung-Pfost.

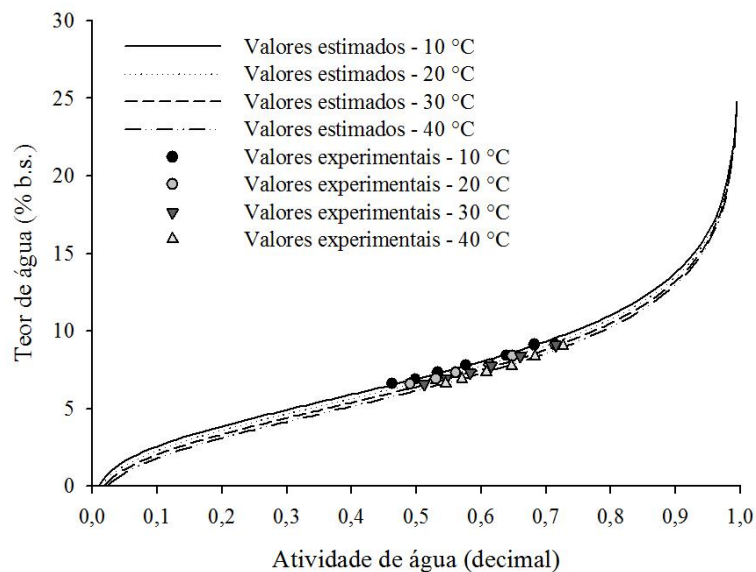


FIGURA 1. Valores experimentais do teor de água de equilíbrio e isotermas de adsorção estimadas pelo modelo de Chung-Pfost para as sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.), em diferentes condições de temperatura e atividades de água.

Analisando as isotermas (Figura 1), verificou-se que com o aumento da temperatura, para um mesmo teor de água, ocorre a elevação da atividade de água e, para uma atividade de água constante, os valores do teor de água de equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura, seguindo a mesma tendência da maioria dos vegetais.

O modelo de Chung-Pfost foi utilizado para realizar o cálculo do calor isostérico integral de adsorção por ter sido o que melhor se ajustou aos dados.

Na Figura 2 são apresentados os valores do calor isostérico integral de adsorção em função do teor de água de equilíbrio (% bs), para as sementes de cártamo.

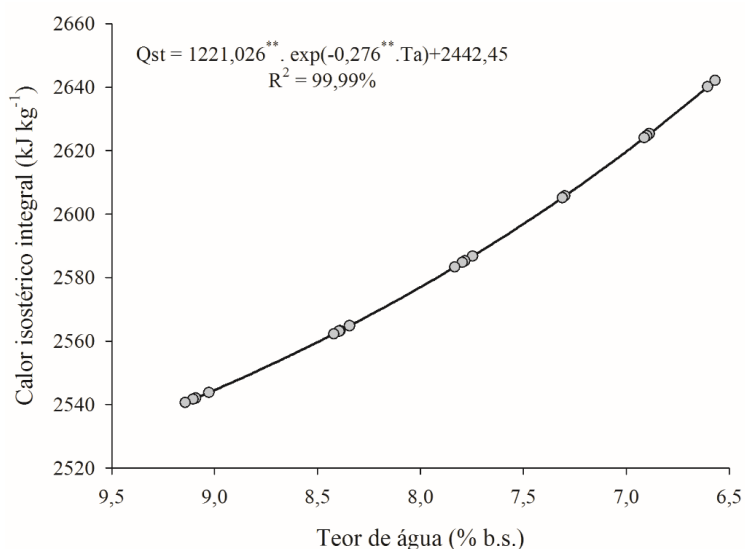


FIGURA 2. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de adsorção em função do teor de água de equilíbrio para as sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

O aumento do teor de água (Figura 2) proporcionou aumento na energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção ( $Q_{st}$ ), conforme observado por GONELI (2008), estudando os grãos mamona.

Os valores do calor isostérico das sementes de cártamo variaram de 2.540,64 a 2.642,08  $\text{kJ kg}^{-1}$ , para os respectivos teores de água de 9,14 e 6,57% (bs). Nota-se que com o aumento do teor de água o valor do calor isostérico tende a se aproximar ao valor do calor latente de vaporização (2.442,45  $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

OLIVEIRA et al. (2017), estudando o calor isostérico integral dos frutos de sucupira-branca (*Pterodon emarginatus* Vogel) verificaram comportamento semelhante, sendo que os valores variaram de 3.477,54 a 15.375,89  $\text{kJ kg}^{-1}$ , na faixa de teor de água de com teores de água de equilíbrio de 10,4 a 4,7% (bs), respectivamente, porém os frutos de sucupira branca necessitam de maior energia para remover água do que as sementes de cártamo precisam para adsorver. Ainda na Figura 2, nota-se que a equação de regressão pode ser utilizada para estimar o calor isostérico integral de adsorção para as sementes de cártamo, pois apresenta elevado coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O calor isostérico é um importante parâmetro a ser obtido porque, por meio dele, é possível determinar a demanda energética nos processos de desidratação e secagem de materiais biológicos (Lima et al., 2008).

## CONCLUSÕES

O calor isostérico integral de adsorção aumenta com a redução do teor de água de equilíbrio sendo necessária uma maior quantidade de energia para retirar a água das sementes de cártamo, com valores de 2.540,64 a 2.642,08  $\text{kJ kg}^{-1}$ , para os respectivos teores de água de 9,14 e 6,57% (bs).

## AGRADECIMENTOS

À empresa California Oils Corporation pela disponibilização do produto, à Sueli Strazzi pela colaboração, ao IF Goiano, ao CNPq e à FAPEG pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, DF, 2009. 398p.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Isotermas de dessorção de sementes de beterraba. **Engenharia na Agricultura**, v.24, n.1, p.15-21, 2016.
- CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; BOTELHO, S. C. C.; GONELI, A. L. D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, p.1047-1052, 2014.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. Isotermas de dessorção e calor isostérico dos frutos de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.4, p.412-418, 2013.
- GONELI, A. L. D. **Varição das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. 2008. 186f. Tese (Doutorado Stricto Sensu em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa, 2008.
- IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v.11, p.109-116, 1976.

LIMA, E. E.; SILVA, A. S.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Estudo das isotermas e calor isostérico de adsorção da farinha da coroa de frade. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.10, n.2, p.163-170, 2008.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. v.66, p.513-518, 2005.

OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O. COSTA, L. M. SILVA, G. P.; SALES, J. F. Hygroscopicity of ‘sucupira-branca’ (*Pterodon emarginatus* Vogel) fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.21, n.4, p.285-289, 2017.

SILVA, C. J. **Caracterização agrônômica e divergência genética de acessos de cártamo**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2013.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos dinâmico e estático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, n.2, p.216-222, 2013.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M.; CHAVES, T. H. Higroscopicidade das sementes de sorgo-sacarino. **Engenharia Agrícola**, v.36, n.3, p.515-524, 2016.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, n.4, p.269-287, 1991.