

DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E DO CALOR ISOSTÉRICO DO ALHO "ALLIUM SATIVUM"

Márcia Eduarda Amâncio¹, Ednilton Tavares de Andrade², Filipe da Silva de Oliveira³, Danilo Barbosa Cardoso⁴

¹ Mestranda em Engenharia Agrícola, UFLA, , 35 997120099, marciaeduardaam@gmail.com; ² Doutor e Professor em Pós-colheita, UFLA, Engenharia Agrícola, 35 991952070, ednilton@deg.ufla.br; ³ Mestrando em Engenharia Agrícola, UFLA, 35 998941993, filipeoliveira@id.uff.br; ⁴ Doutorando em Engenharia Agrícola, UFLA, 35 991485121, cardosodb@gmail.com

Apresentado no

XLVII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2018
06, 07 e 08 de agosto de 2018 - Brasília - DF, Brasil

RESUMO: O objetivo com o presente trabalho foi determinar o equilíbrio higroscópico e o calor isostérico do alho brasileiro "Allium Sativum". Analisou-se alguns modelos matemáticos e definiu-se o modelo que melhor representou o comportamento das curvas de sorção e calor isostérico do alho brasileiro. As amostras foram expostas a diferentes condições de temperatura controlada e umidade relativa do ar. Conforme os resultados encontrados, conclui-se que para os dados empíricos do processo de sorção do alho o modelo que melhor se ajustou foi o de Henderson Modificado com coeficiente de determinação de 98,41%. Para o calor isostérico integral de sorção do alho brasileiro, com teor de água variando de 0,08947001 a 0,63076 (b.s.), a equação empírica mostrou-se adequada para o produto, que apresenta necessidades energéticas para secagem variando de 2744,762 a 4278,189 kJ kg⁻¹

PALAVRAS-CHAVE: alho, higroscopicidade, calor isostérico

DETERMINING THE HYGROSCOPIC BALANCE AND ISOSTERIC HEAT OF *ALLIUM SATIVUM*

ABSTRACT: The objective of this work was to determine the hygroscopic balance and isosteric heat of Brazilian garlic, *Allium Sativum*. Mathematical models were analyzed and the model that best represented the behavior of the sorption and isosteric heat curves of Brazilian garlic were defined. The samples were exposed to different temperature and relative humidity conditions. From the results, it was concluded that for the empirical data of the garlic sorption process, the model that best fit was the Modified Henderson with a determination coefficient of 98,41%. For the integral isosteric heat of brazilian garlic sorption, with moisture content ranging from 0,08947001 to 0,63076 (db), the empirical equation proved to be adequate for the product, which presents energy requirements for drying ranging from 3472.20 at 2469.12 kJ kg⁻¹.

KEY-WORDS: garlic, hygroscopicity, isosteric heat.

INTRODUÇÃO: O alho é uns dos principais condimentos utilizados na comida contemporânea, seja para o preparo de carnes ou grãos e saladas. A forma de utilização varia muito dependendo da região, pode ser o alho puro, triturado, em pasta, com sal ou pimenta. Na sua totalidade o que importa é que o alho é um tempero muito comum e é usado largamente tanto na atualidade quanto no passado. Outro uso bastante comum do alho é para a prevenção/combate de doenças, no Egito era usado em casos de diarreia e na Grécia era utilizado no tratamento de doenças do pulmão e digestivas (*Chagas et al, 2012*). Além do uso mais ordinário do alho, diversos estudos vêm sendo realizados para avaliar os efeitos medicinais da hortaliça. Os efeitos são diversos, desde atividade anti-bactericida até na prevenção de doenças do cardíacas (*Bayan, 2013*). Como na revisão escrita por Varshney (2014), que busca levantar informações até a data de produção do trabalho sobre a influência do alho nas principais doenças do coração. Assim, devido a grande importância desse alimento o objetivo com esse trabalho é determinar as isotermas de sorção do alho para diferentes atmosferas e bem como obter os valores do calor isostérico de sorção em função do teor de água de equilíbrio de produto.

MATERIAL E MÉTODOS: O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Agrícolas da Universidade Federal de Lavras (UFLA), na cidade de Lavras – MG (21°13'45.28"S de latitude; 44°58'32.85" O de longitude; e 918 m de altitude).

Para a realização deste trabalho foram adquiridos em um mesmo comércio local os bulbos de alho da variedade nobre, já embalados em recipientes com 500 g. Os bulbos foram desfeitos e os bulbinhos de alho já separados foram descascados e posteriormente fatiados com auxílio de um instrumento fatiador em espessuras de 2,0 e 3,0mm.

Depois deser fatiado, todo o produto foi separado em amostras de aproximadamente 30g com três repetições para cada espessura e posteriormente seco utilizando um secador de camada fixa de laboratório, com as seguintes temperaturas 30°C, 45°C, 55°C e 70°C.

O teor de água das amostras de alho foi determinado de acordo com as normas analíticas (IAL, 2005). Para os testes de higroscopicidade os bulbinhos de alho fatiados foram submetidos à diferentes condições controladas de temperatura (20°C, 30°C) fornecidas por uma câmara incubadora do tipo BOD, e (55°C e 70°C) fornecidas por uma estufa de secagem.

Durante o processo de sorção, as amostras foram pesadas, periodicamente, até atingirem o equilíbrio higroscópico, ou seja, até que não houvesse variação de massa depois de três pesagens consecutivas, e, em seguida, foram determinados os teores de água de equilíbrio para as várias combinações de temperatura e umidade relativa do ar (Andrade et al., 2017).

O equilíbrio higroscópico foi verificado ainda em laboratório, todas as amostras foram pesadas e quantificadas antes e depois de serem alocadas e retiradas da câmara e estufa. Com as regulagens corretas das câmaras pôde-se obter os valores adequados de temperatura. A umidade relativa de equilíbrio, no interior do recipiente hermético, foi obtida por meio das soluções saturadas a que foram expostas as amostras.

De acordo com Teixeira et al. (2012), os modelos matemáticos obtidos na literatura para a higroscopicidade de produtos agrícolas utilizados para a análise do alho foram escolhidos aleatoriamente em função da temperatura e da umidade relativa do ar, desta forma foi verificado qual o melhor modelo para representar as isotermas de sorção e o calor isostérico. Os modelos usados são mostrados nas Equações de 1 a 10.

Modelo	Equação	
Chung Pfost	$U_e = a - b \cdot \ln[-(T + c) \cdot \ln(UR)]$	(1)
Copace	$U_e = \exp[a - (b \cdot T) + (c \cdot UR)]$	(2)
GAB Modificado	$U_e = \frac{ab(c/T)UR}{\{[1 - b UR][1 - b UR + b(c/T)UR]\}}$	(3)
Halsey Modificado	$U_e = [\exp(a - bT) / -\ln(UR)]^{1/c}$	(4)
Henderson	$U_e = [\ln(1 - UR) / (-a \cdot T_{abs})]^{1/b}$	(5)
Henderson Modificado	$U_e = \{\ln(1 - UR) / [-a \cdot (T + b)]\}^{1/c}$	(6)
Oswin	$U_e = (a - b \cdot T) / [(1 - UR) / UR]^{1/c}$	(7)
Sabbab		(8)
Sigma Copace	$U_e = \exp\{a - (bT) + [c \exp(UR)]\}$	(9)
Modelo Proposto	$U_e = \exp((a UR) + (T^b) + ((T - UR) / UR)^b)^c$	(10)

Onde, U_e : Teor de água do produto, b.s.; UR : Umidade relativa do ar, decimal; T : Temperatura do ar ambiente, °C; T_{abs} : Temperatura absoluta do ar ambiente, K; a , b , c : Parâmetros que dependem da natureza do produto. Para análise dos dados, a atividade de água (a_w) foi considerada ser igual à umidade relativa do ar em formato decimal (Teixeira et al., 2012).

Os parâmetros para os modelos matemáticos dos dados experimentais foram estimados por modelagem não linear usando o programa Statistica® 5.0. Na análise da representatividade do modelo para higroscopicidade, os dados experimentais foram comparados com os valores estimados para cada modelo, verificando o percentual de erro relativo médio (P), erro médio estimado (SE) e teste do qui-quadrado (χ^2) de acordo com as Eqs. de 11 a 13, respectivamente (Ryan, 2009). A capacidade do modelo para descrever este processo é inversamente proporcional ao desvio padrão da estimativa (Goneli et al., 2014).

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - Y_0|}{Y} \quad (11)$$

$$SE = \sqrt{\sum \frac{(Y - Y_0)^2}{DF}} \quad (12)$$

onde:

- Y: valor observado experimentalmente;
- Y_0 : valor calculado pelo modelo;
- n: número de observações experimentais;
- GLR: graus de liberdade do modelo.

Os autores (TEIXEIRA, ANDRADE, & SILVA, 2012), dizem que o calor isostérico líquido de sorção (Q_{st}) se refere a quantidade de calor que é necessária para remover a água associada ao produto. O modelo exponencial de Sopade e Ajisehiri (Eq. 14), foi utilizado para representar esse fenômeno. Este modelo simula o comportamento do calor isostérico de sorção considerando somente o teor de água de equilíbrio (OLIVEIRA et al., 2014) das amostras. Já a equação de Clausius-Clapeyron, (Eq. 15), modificada por (WANG & BRENNAN, 1991), considera o teor de água de equilíbrio e a temperatura adotada.

$$q_{st} = A \exp(B \cdot U_e) \quad (14)$$

$$\ln(a_w) = - \left(\frac{q_{st}}{R} \right) \frac{1}{T_{abs}} + C \quad (15)$$

onde:
 q_{st} = calor isostérico líquido de sorção, em kJ kg⁻¹;
 U_e = teor de umidade de equilíbrio ou atividade de água (a_w), em formato decimal;
 a_w = Atividade de água em formato decimal;
 T_{abs} = Temperatura absoluta, em °K;
 R = Constante universal dos gases, 8.314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹ (para vapor de água = 0.4619 kJ kg⁻¹);
 A , B , e C = Coeficientes de ajustes
 Usando a equação de Clausius-Clapeyron, q_{st} foi determinado a partir das inclinações das curvas do gráfico $\ln(a_w) \times (1/T_{abs})$. O modelo matemático que melhor representa os dados experimentais para os diversos teores de água de equilíbrio em base seca está descrito nas Eqs. 16.

$$\ln(a_w) = -(\text{Inclinação da reta}) \frac{1}{T_{abs}} + C$$

$$q_{st} = (\text{inclinação da reta}) \cdot R \quad (16)$$

Neste estudo, por razões práticas, foi calculado não apenas o calor isostérico, chamado de calor isostérico líquido de sorção, mas também o calor isostérico integral de sorção, que inclui o calor isostérico líquido de sorção e o calor latente de vaporização de água livre. O calor latente de vaporização de água livre pode ser representada pela Eq. 17 (Brooker et al., 1974).

$$L = 2502.2 - 2.39T_m \quad (17)$$

onde,
 L : calor latente de vaporização da água livre, em kJ.kg⁻¹;
 T_m : temperatura média na faixa de estudo, em °C;

Assim é possível determinar o calor isostérico integral de sorção (Q_{st}).

$$Q_{st} = q_{st} + L \quad (18)$$

$$Q_{st} = A \exp(B \times U_e) + L \quad (19)$$

Onde:
 Q_{st} = Calor integral isostérico de sorção, em kJ kg⁻¹;
 L = Calor latente de vaporização de água livre, em kJ kg⁻¹;
 U_e = Teor de umidade de equilíbrio ou atividade de água (a_w), em decimal; e,
 A e B = Coeficientes de ajustes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Para o teor de água de equilíbrio higroscópico do alho brasileiro (*Allium Sativum* L.) obteve-se os valores de acordo com a literatura existente para as diferentes combinações de umidade relativa do ar ambiente (%), temperatura (°C) e os tipos de sais utilizados. Ainda de acordo a literatura foram estabelecidos os modelos mais adequados para análise de modelagem do equilíbrio higroscópico, estão decritos na Tabela 2, conjuntamente com os parâmetros estimados para cada modelo.

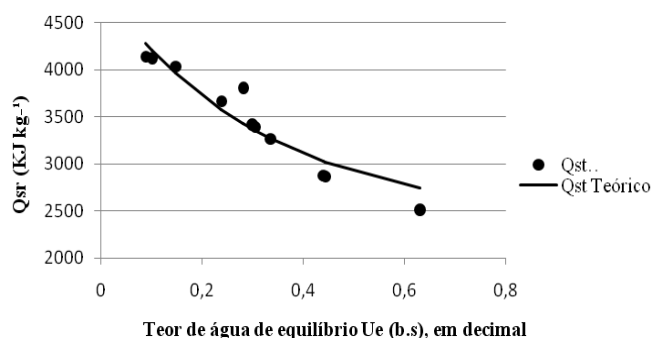
Tabela 2. Parâmetros estimados, coeficientes de determinação, e erros médios relativo e estimado para cada modelo analisado

Modelos	Parâmetros			R ²	P (%)	SE decimal	X ²
	a	b	c				
Chung Pfast Modificado	0,576931	0,113801	-13,8348	0,97317	14,37635752	0,026103	0,000681
Copace	-1,14057	0,022681	1,312387	0,954416	13,27204313	0,034025	0,001158
GAB Modificado	1,044301	0,004941	5857,057	0,957289	13,69600751	0,032935	0,001085

Halsey Modificado	-1,85828	0,062691	2,791386	0,948358	15,435025	0,036215	0,001312
GAB	0,604766	17,25692	0,135644	0,745913	28,27509391	0,08033	0,006453
Henderson Modificado	0,744976	-12,056082	2,460388	0,984171	9,950598511	0,3384	0,114515
Smith	0,351165	0,005139	0,166843	0,917065	21,50806373	0,045894	0,002106
Sabbah	5,259652	0,609940	0,690231	0,974600	6,828722	0,025389	0,000645
Sigma Copace	0,690231	0,023252	0,735281	0,944862	15,638790	0,037421	0,0014
Andrade	-4,13061	0,426742	-0,138965	0,972205	10,35235548	0,026569	0,000706

Os modelos que apresentam erro médio relativo (P, %) superior a 10% não são considerados significativos para os dados experimentais analisados pois não representam o fenômeno em estudo. Coeficiente de determinação (R^2) também é uma parâmetro de suma importância e deve estar o mais próximo de 1 (TEIXEIRA, ANDRADE, & SILVA 2012) e MOHAPATRA & RAO (2005). Analisando os resultados de equilíbrio higroscópico encontrados para o *Allium sativum*, conclui-se que o Modelo de Henderson Modificado se adequou de forma significativa ao fenômeno. Portanto no presente trabalho foi utilizado o Modelo de Henderson Modificado com coeficiente de determinação (R^2) de 98,41%, e erros médios relativos (P, %) de 9,95 e estimado (SE) de 0,3384 e teste qui-quadrado (χ^2) de 0,1145. Para caracterização do calor isostérico de sorção do alho utilizou-se o modelo de Henderson Modificado que melhor se ajustou ao fenômeno para determinação da atividade de água.

O calor isostérico líquido de sorção (q_{st}), equação 14, foi determinado utilizando os valores de inclinação das retas. O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} foi obtido através da equação 19 considerando a temperatura média de $43,75^\circ\text{C}$, resultando um valor de calor latente de vaporização de $2397,64\text{kJ kg}^{-1}$. Para obter os parâmetros da equação do calor isostérico integral de sorção para o alho em função do teor de água de equilíbrio (b.s.) e a temperatura média de $43,75^\circ\text{C}$, utilizou-se o programa STATISTICA 5.0. Os parâmetros estimados e coeficiente de determinação foram $A = 2486,4156$, $B = -3,1215$, e $R^2 = 95,1381$. O gráfico abaixo representa a curva de calor isostérico (Q_{st}) em função do teor de água de equilíbrio (U_e).



CONCLUSÕES: Com os resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que: A energia necessária para a remoção da água aumenta com a diminuição do teor de água do produto. Contudo, pode-se concluir que o calor isostérico integral de sorção para o alho considerando o teor de água de 0,08947001 a 0,63076 (b.s.), variaram de 2744,7621 a 4278,1892 kJ kg^{-1} . Para uma mesma umidade relativa do ar a medida que a temperatura do ar aumenta o teor de água de equilíbrio diminui, o que caracteriza o alho brasileiro (*Allium Sativum* L.) como sendo um produto higroscópico. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Henderson Modificado, apresentando valores satisfatórios para os parâmetros analisados: coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro estimado (SE).

REFERÊNCIAS: ANDRADE, E. T.; FILGUEIRA, V. G.; TEIXEIRA, L. P.; TAVARES, J. H.; BOREM, F.M. Determination of the higroscopic equilibrium and isosteric heat of aji chili pepper. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.21, n.12, p.865-871, 2017.

GONELI, A.L.D.; NASU, A.K.; GANCEDO, R.; ARAÚJO, W.D.; SARATH, K.L.L. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.). Revista brasileira de plantas medicinais, Botucatu, 2014, vol.16, n.2, suppl.1, pp. 434-443.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of Research of National Bureau of Standards. A. Physics and Chemistry. Vol. 81a, n.1. 1977.

TEIXEIRA, L. P.; ANDRADE, E. T.; SILVA, P. G. L. Determinação do equilíbrio higroscópico e do calor isostérico da polpa e da casca do abacaxi (*Ananas comosus*). ENGEVISTA, Niterói, v. 14, p. 172-184, Agosto 2012.