

Equilíbrio Higroscópico e Calor de Vaporização nos Grãos de Milho

09

Samuel Gonçalves Ferreira dos Santos¹ Daniel Pereira da Silva¹ e Renato Souza Rodovalho²

RESUMO

As isotermas de adsorção podem ser definidas como a relação entre a atividade de água e umidade do produto em uma temperatura específica e servem como parâmetros para o alcance de um teor de água adequado às condições de temperatura e umidade relativa de armazenagem. O objetivo neste trabalho foi determinar as isotermas de adsorção dos grãos de milho nas temperaturas do ar de 40, 50 e 60°C e umidade relativa de equilíbrio entre 11 e 81%. Para isto, os experimentos de sorção foram realizados pelo método estático gravimétrico em câmara tipo BOD, com o uso de soluções salinas saturadas. Os grãos de milho foram pesados em balança analítica com 4 casas decimais com intervalos de 24h até atingirem o equilíbrio higroscópico. Diversos modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais e a seleção do melhor modelo foi realizada por critérios estatísticos. A equação de Clausius-Clapeyron foi utilizada para calcular o calor latente de vaporização da água nos grãos de milho. Os grãos alcançaram o equilíbrio higroscópico em até 30 dias de adsorção. O modelo Henderson Modificado é o que melhor se ajustou as isotermas de adsorção nas condições de temperatura e atividades de água estudadas. Os valores do calor latente de vaporização dos grãos de milho, com teores de água de 0,026 a 0,174 (b.s), variaram de 3029,58 a 2562,73 kJ kg⁻¹.

Palavras-chave: *Zea mays*, isoterma, adsorção, calor latente, água, modelagem.

¹Acadêmico do curso Bacharelado em Agronomia, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres

²Acadêmico do curso Bacharelado em Agronomia, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres

³Professor Doutor, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, e-mail: renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br

INTRODUÇÃO

O milho é uma cultura originária da América Central, cultivado em grande parte do mundo e de grande importância econômica devido às diversas formas de utilização, desde a alimentação animal até a indústria de alta tecnologia. Os grãos de milho são materiais higroscópicos, ou seja, são capazes de absorver, reter ou eliminar água e procuram estabelecer, sempre, um equilíbrio de umidade com o ar em seu redor. Assim, faz-se relevante o conhecimento das relações existentes entre o produto, a temperatura e a umidade relativa do ar objetivando estabelecer condições que amenizem prováveis alterações físicas, químicas, microbiológicas e fisiológicas durante o armazenamento. Quando o teor de água do produto em questão entra em equilíbrio com o ar de secagem ocorre o fenômeno denominado equilíbrio higroscópico. As informações relacionadas ao equilíbrio higroscópico podem ser utilizadas diretamente nos processos de secagem e armazenamento (Hessini et al., 2015). Neste contexto, as isotermas ou curva de equilíbrio higroscópico consistem em expressões matemáticas que são capazes de expressar a relação entre o teor de água de um produto e a umidade relativa de equilíbrio para uma determinada temperatura (Sousa, Resende e Carvalho 2016).

A determinação das isotermas de sorção (adsorção e dessorção) constitui fator essencial nos projetos e estudos de sistemas de secagem, manuseio, processamento, armazenagem, embalagem e predição da vida-de-prateleira de produtos alimentícios. Dessa forma, com as isotermas pode-se manejar adequadamente os produtos agrícolas visando a manutenção do seu teor de umidade nos níveis recomendados para o armazenamento seguro.

O presente trabalho teve como objetivo determinar e modelar as isotermas de adsorção dos grãos de milho, utilizando-se o método estático gravimétrico, nas temperaturas de 40, 50, e 60°C.

MATERIAL E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Química Instrumental, do Instituto Federal Goiano-Campus Ceres, na cidade de Ceres Goiás. Para a determinação das isotermas de adsorção foi utilizado o método estático gravimétrico que utiliza soluções saturadas de sais. Para a determinação das isotermas de adsorção foi utilizado o método estático gravimétrico com soluções saturadas de sais, sendo elas: o cloreto de potássio (KCl); cloreto de magnésio ($MgCl_2$); Nitrato de Magnésio ($Mg(NO_3)_2$); cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de lítio (LiCl).

Como matéria prima, utilizou-se o milho, que foi adquirido na Fazenda Santa Barbara, município de Santana do Araguaia, no estado de Goiás. O lote dos grãos foi dividido em 3 amostras para cada temperatura dos experimentos de sorção. Para a realização do

processo de adsorção, foi separado 0,10 kg de grãos para cada temperatura, sendo o teor de água inicial de 10% b.u.. Posteriormente, para a adsorção, os grãos foram submetidos à estufa de ventilação forçada a 50 °C durante 72 horas resultando em um teor de água de 5% b.s. (base seca).

Em seguida, as soluções salinas foram depositadas em recipiente de vidro herméticos, contendo em seu interior suportes para três recipientes de sorção. Os recipientes, contendo as amostras, em triplicata, foram colocados em câmaras tipo BOD, com temperaturas controladas de 40, 50 e 60°C. Os recipientes de sorção foram pesados em balança analítica com 4 casas decimais com intervalos de 24h até atingirem o equilíbrio higroscópico.

Posteriormente, o teor de água dos grãos do milho foi determinado conforme relata Oliveira; Mata; Duarte, (2004). Com os dados experimentais foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas.

Para seleção do melhor modelo matemático ajustado os dados experimentais, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o erro relativo (P), o erro médio estimado (SE) e a distribuição dos resíduos. E para o cálculo do calor latente de vaporização dos grãos de milho, foi utilizada a equação de Clausius-Clapeyron.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos coeficientes das equações ajustadas aos dados experimentais, R^2 , P e SE dos modelos para isotermas de adsorção nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. Percebe que, para todos os dados experimentais ajustados, os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 90%. Em geral, foi observado que os modelos Henderson Modificado e Oswin apresentaram maiores valores de R^2 . De acordo com Siqueira et al. (2012) quanto menores os valores de SE melhor o ajuste do modelo aos dados observados. Verifica-se que dentre os modelos ajustados, que os modelos Henderson Modificado e Oswin foram os que apresentaram menores valores de SE quando comparados com os demais.

Quanto à distribuição dos resíduos, o modelo de Henderson Modificado e Halsey Modificado apresentou a distribuição aleatória como pode ser observado na Tabela 1. Assim verificou-se que somente o modelo de Henderson Modificado apresentou o valor do erro médio relativo (P) menor que 10%. Dessa forma, recomenda-se o modelo de Henderson Modificado para a representação da higroscopicidade dos grãos de milho nas temperaturas estudadas.

TABELA 1. Critérios estatísticos e parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio higroscópico, para os grãos de milho no processo de adsorção, submetidos às temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

Modelo matemático	Parâmetros	R ² (%)	SE (decimal)	P (%)	Dist.
GAB	X _m =0,06765*	94,71	0,0595	12,67	T
	c=7,0405*				
	k=0,7527*				
Henderson	k=0,0879*	95,94	0,0515	11,58	T
	b=1,5357*				
Henderson Modificado	k=0,3919*	97,12	0,0402	9,90	A***
	c=31,2355ns				
	n=1,5824*				
Oswin	a=0,0854*	96,20	0,0474	11,90	T
	b=0,4429*				
Halsey Modificado	a=-4,1792*	94,18	0,0612	14,06	A
	b=0,0108*				
	c=1,7248*				
BET	X _m =207,1060ns	93,60	0,0662	15,85	T
	c=0,0009ns				
	n=1,0003ns				

Os resultados encontrados neste trabalho se assemelham a Sousa, Resende e Carvalho (2016), que trabalharam com isotermas de diásporos de pequi, também obtiveram Henderson Modificado como melhor ajuste. As isotermas de adsorção dos grãos de milho são mostradas na Figura 1. Verifica-se que estas possuem um formato sigmoidal, características de curvas do tipo II de acordo com a classificação de Brunauer et al. (1938), considerada o padrão para produtos agrícolas. Nota-se a influência da temperatura sobre a higroscopicidade nos grãos de milho, a qual está de acordo com o observado para a maioria dos produtos agrícolas. Para se atingir um mesmo teor de água de equilíbrio, o aumento da temperatura requer o aumento da atividade de água ou, de forma semelhante, para a atividade de água o teor de água de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura (Corrêa et al, 2014).

Palipane & Driscoll (1992) argumentam que com o aumento da temperatura acarreta o aumento dos níveis energéticos das moléculas de água tornando-se termodinamicamente menos estáveis favorecendo a quebra da ligação entre a água e os locais de sorção reduzindo, assim, o teor de água do produto.

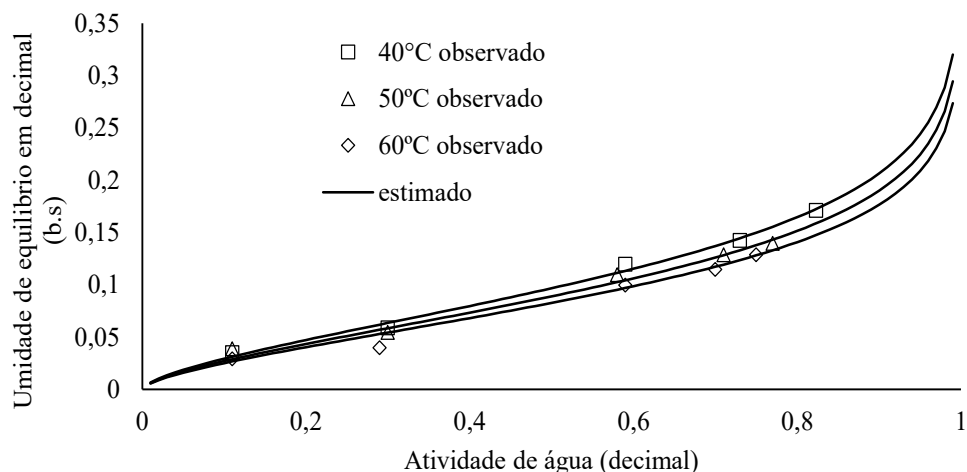


FIGURA 1. Isothermas de adsorção dos grãos de milho, conforme o modelo de Henderson Modificado.

Os parâmetros da equação para a entalpia de vaporização da água de Rodrigues-Arias foram devidamente ajustados o valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9999$), e todos os parâmetros foram significativos a 1% pelo test. Portanto, a equação pode ser utilizada para determinar o calor latente de vaporização para os grãos de milho.

Na Figura 2, são mostradas as curvas do calor latente de vaporização da água para os grãos de milho em função do teor de água para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Verifica-se para o calor latente de vaporização dos grãos de milho, que o aumento no teor de água dos grãos acarreta em maiores valores de calor latente. Além disso, é possível observar que o aumento da temperatura promove a redução do calor latente de vaporização. Esse comportamento também foi observado por Smaniotto et al. (2012) que avaliaram o calor latente dos grãos de milho cultivar AG7088. Os valores do calor latente de vaporização dos grãos de milho, com o teor de água em torno de 26% a 17,4% (b.s), variaram de 3029,58 a 2562,73 kJ kg⁻¹, próximo aos valores obtidos por Smaniotto et al (2012), que trabalharam com grãos de milho cultivar AG7088, encontraram valores semelhantes de 2775, 87 a 2468,14 kJ kg⁻¹.

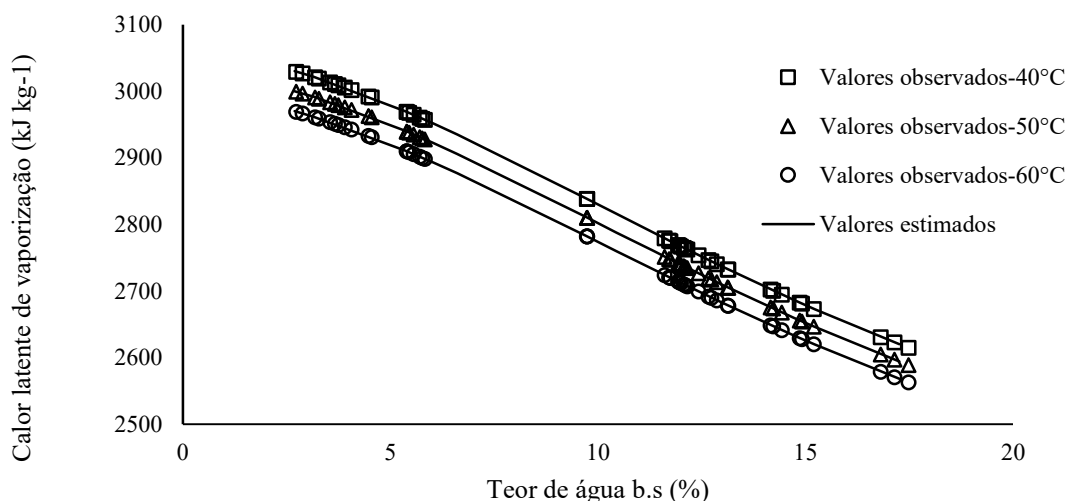


FIGURA 2. Calor latente de vaporização da água para os grãos de milho nas diferentes temperaturas estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layer**. Journal of American Chemistry Society, v. 60, n. 1, p. 309-312, 1938.

CORRÊA, P.C; BOTELHO, F.M; BOTELHO, S.D.C.C; GONELI, A.L.D. **Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canéfora***. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 18, n.10, p. 1047–1052, 2014.

HESSINI L.; BETTAIEB, E; DESMORIEUX, H; TORRES, S.S; TOUIL, A. **Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. Industrial Crops and Products**. Elsevier. v.67, n.1, p. 457-465, 2015).

OLIVEIRA, J.R.D; MATA, M.E.R.C; DUARTE, M.E.M. **Isotermas De Dessorção De Grãos De Feijão Macassar Verde (*Vigna Unguiculata* (L.) Walpers)**, variedade sempre-verde. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 6, n. 1, p. 61-7, 2004.

PALIPANE, K. B; DRISCOLL, R. H. **moisture sorption characteristics of in shell macadamia nuts**. Journal of Food Engineering, v.18, p.63-76, 1992.

SIQUEIRA, V.C; RESENDE, O; CHAVES, T.H. **Drying Kinetics of Jatropha seeds**. Revista Ceres. v. 59, n. 1, p. 171-177, 2012.

SMANIOTTO, T.A.S; RESENDE, O; OLIVEIRA, D.E.C; SOUSA, K.A; CAMPOS, R.C. **Isotermas e calor latente de dessorção dos grãos de milho da cultivar AG 7088**. Revista Brasileira de Milho e Sorgo, v. 11, n. 3, p. 312-322, 2012.

SOUSA, K.A.D; RESENDE, O; CARVALHO, B.D.S. **Determination of desorption isotherms, latent heat and isosteric heat of pequi diaspore**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 20, n. 5, p. 493-498, 2016.