

Isotermas de sorção e propriedades termodinâmicas de sementes de maracujá doce

Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of passion fruit seeds

Isotermas de sorción y propiedades termodinâmicas de semillas de maracuyá Dulce

Recebido: 21/02/2020 | Revisado: 02/03/2020 | Aceito: 24/03/2020 | Publicado: 28/03/2020

Eder Pedroza Isquierdo

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3715-0999>

Universidade do Estado de Mato Grosso - Campus de Cáceres, Brasil

E-mail: eder.isquierdo@yahoo.com.br

Valdiney Cambuy Siqueira

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3698-0330>

Universidade Federal da Grande Dourados - Faculdade de Ciências Agrárias, Brasil

E-mail: vcambuy@yahoo.com

Flávio Meira Borém

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6560-8792>

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, Brasil

E-mail: borem@ufla.br

Ednilton Tavares de Andrade

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8448-8781>

Universidade Federal de Lavras - Departamento de Engenharia, Brasil

E-mail: ednilton@deg.ufla.br

Petterson Baptista da Luz

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4067-0087>

Universidade do Estado de Mato Grosso - Campus de Cáceres, Brasil

E-mail: pettersonbaptista@yahoo.com.br

Wellytton Darci Quequeto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0658-2692>

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde, Brasil

E-mail: wellytton_quequeto@hotmail.com

Resumo

Objetivou-se com o presente trabalho determinar as isotermas de adsorção de sementes de maracujá doce, selecionar o modelo matemático que melhor descreve o comportamento higroscópico dessas sementes e estimar o calor isostérico integral, a entropia diferencial e a energia livre de Gibbs, para as condições estudadas. O teor de água de equilíbrio das sementes foi obtido pelo método estático-gravimétrico. Para condicionar o ambiente de equilíbrio, as sementes foram inseridas em recipientes herméticos contendo diferentes soluções salinas saturadas e esses recipientes foram colocados em BODs reguladas para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C. Analisando-se os resultados obtidos pode-se concluir que: O teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá é diretamente proporcional à atividade de água e decresce com o aumento de temperatura; Dentre os modelos testados, o modelo de Chung Pfof é aquele que melhor representa a higroscopicidade das sementes de maracujá doce; Com a redução do teor de água das sementes ocorre um aumento do calor isostérico integral de adsorção, da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs; O processo de adsorção das sementes de maracujá doce é controlado pela entalpia.

Palavras-chave: Equilíbrio higroscópico; *Passiflora*; Calor isostérico integral; Entropia diferencial; Energia livre de Gibbs.

Abstract

The objective of this work was to determine the adsorption isotherms of sweet passion-fruit seeds, select the mathematical model that best describes the hygroscopic behavior of these seeds and estimate the integral isosteric heat, the differential entropy and Gibbs free energy to the conditions studied. The equilibrium moisture content of the seeds was obtained by the static-gravimetric method. To condition the equilibrium environment, the seeds were placed in sealed containers containing different saturated saline solutions and placed in chambers type B.O.D. regulated at temperatures of 10, 20, 30 and 40 °C. Analyzing the results obtained conclude that: The equilibrium moisture content of passion-fruit seeds is directly proportional to water activity and decreases as the temperature increases; Among the models tested, the Chung Pfof model is the one that best represents the hygroscopicity of sweet passion-fruit seeds; With the reduction of the moisture content of the seeds, the integral isosteric heat of adsorption, the differential entropy and the Gibbs free energy increase; The adsorption process of sweet passion-fruit seeds is controlled by enthalpy.

Keywords: Hygroscopic equilibrium; *Passiflora*, Integral isosteric heat; Differential entropy; Gibbs free energy.

Resumen

El objetivo de este estudio fue determinar las isotermas de adsorción de semillas dulces de maracuyá, seleccionar el modelo matemático que mejor describa el comportamiento higroscópico de estas semillas y estimar el calor isostérico integral, la entropía diferencial y la energía libre de Gibbs, para las condiciones estudiado. El contenido de agua en equilibrio de las semillas se obtuvo por el método gravimétrico estático. Para acondicionar el ambiente de equilibrio, las semillas se colocaron en recipientes herméticos que contenían diferentes soluciones salinas saturadas y estos recipientes se colocaron en BOD reguladas para temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C. Analizando los resultados obtenidos, se puede concluir que: El contenido de agua del equilibrio higroscópico de las semillas de maracuyá es directamente proporcional a la actividad del agua y disminuye con el aumento de la temperatura; Entre los modelos probados, el modelo Chung Pfoest es el que mejor representa la higroscopicidad de las semillas de maracuyá dulce; Con la reducción del contenido de agua de las semillas, hay un aumento en el calor isostérico integral de adsorción, entropía diferencial y energía libre de Gibbs; El proceso de adsorción de semillas de maracuyá dulce es controlado por la entalpía.

Palabras clave: Equilibrio higroscópico; *Passiflora*; Calor isostérico integral; Entropía diferencial; Energía libre de Gibbs.

1. Introdução

O maracujá pertence à família Passifloraceae com cerca de 18 gêneros e mais de 500 espécies, sendo o gênero *Passiflora* o mais representativo, com aproximadamente 400 espécies, das quais 150 são encontradas no Brasil (Faleiro et al., 2011).

Dentre as espécies mais cultivadas do gênero *passiflora*, está o maracujá-doce (*Passiflora alata* Curtis), uma espécie brasileira, que possui frutos comestíveis de elevada cotação no mercado (Cunha et al., 2002). Segundo Meletti e Maia (1999), seu cultivo se dá também para fins medicinais e ornamentais, e em relação às sementes, há relatos de dificuldades de conservação e observações indicativas da existência de vida curta.

O armazenamento de sementes por períodos prolongados e com teores de água elevados é praticamente inviável, pois nessas condições o metabolismo continua intenso, além de favorecer o crescimento de microrganismos, que podem causar perdas na qualidade sanitária e fisiológica das sementes, o que torna a secagem, um fator fundamental na produção de mudas a partir de sementes (Carlesso et al., 2008).

Nesse sentido, o estudo do comportamento higroscópico de sementes, através da análise

das isotermas de sorção, torna-se importante na avaliação de mudanças do teor de água sob determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água adequados de armazenamento (Corrêa et al., 2015).

Além disso, através das isotermas de sorção é possível calcular diferentes propriedades termodinâmicas, como o calor isostérico e a entropia, que auxiliam na compreensão dos processos de secagem e de armazenagem (Silva et al. 2015).

Objetivou-se com o presente trabalho determinar as isotermas de sorção de sementes de maracujá doce através de suas curvas de sorção, selecionar o modelo matemático que melhor descreve o comportamento higroscópico e estimar o calor isostérico integral, a entropia diferencial e a energia livre de Gibbs para as condições estudadas.

2. Metodologia

As sementes utilizadas no experimento foram extraídas do maracujá-doce (*Passiflora alata* Curtis), cultivado na área experimental da UNEMAT, campus de Cáceres.

Os frutos foram colhidos quando apresentavam coloração amarelada em pelo menos 70% da casca e selecionados observando-se critérios de uniformidade do grau de maturação e integridade física.

Imediatamente após a colheita, as sementes foram separadas manualmente da polpa, e rapidamente lavadas para a retirada de resíduos, de forma a minimizar o risco de deterioração. Em seguida, as sementes foram espalhadas em uma peneira por uma hora, para a eliminação da água superficial, e posteriormente, colocadas em dessecador com sílica gel até atingir o teor de água de 0,02 (g.g⁻¹ b.s.), sendo esse considerado o teor de água inicial das sementes para a obtenção do equilíbrio higroscópico por adsorção.

As características higroscópicas das sementes de maracujá foram estudadas por meio de isotermas de adsorção, que se caracterizam como a relação entre o teor de água da semente e a atividade de água para uma dada temperatura. Como a atividade de água é analisada no momento em que ocorre o equilíbrio higroscópico, para a análise dos dados foi considerado a atividade de água (a_w) como sendo igual a umidade relativa do ar, em decimal (Sauer, 1995).

Para a determinação do teor de água de equilíbrio higroscópico utilizou-se o método estático-gravimétrico. Para cada repetição foram colocados $3 \pm 0,2$ g de sementes no interior de recipientes herméticos. A fim de permitir a passagem do ar através das sementes, essas foram envolvidas por um tecido permeável. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um data logger, Hobo, modelo UX100-023, com sonda inserida no

interior dos recipientes.

Visando o controle da umidade relativa no interior dos recipientes herméticos utilizaram-se diferentes soluções salinas saturadas e os recipientes foram colocados em câmara incubadora tipo B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand) reguladas para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C.

Na Tabela 1 estão apresentadas as soluções salinas saturadas utilizadas no presente trabalho, assim como as umidades relativas do ar que cada uma proporciona em função da temperatura. Foram realizadas 2 repetições para cada combinação de umidade relativa e temperatura.

Tabela 1 - Umidades relativas do ar (%) em função das soluções saturadas e temperaturas usadas para determinação do equilíbrio higroscópico.

Solução saturada	Temperaturas			
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Cloreto de lítio	11,29	11,31	11,28	11,21
Cloreto de magnésio	33,47	33,07	32,44	31,60
Nitrato de magnésio	57,36	54,38	51,40	48,42
Iodeto de potássio	72,11	69,90	67,89	66,09
Cloreto de potássio	86,77	85,11	83,62	82,32

Para a determinação do teor de água de equilíbrio higroscópico, as sementes foram pesadas periodicamente (de doze em doze horas) até o momento em que não houve mais variação da sua massa. Neste momento considerou-se que foi atingido o equilíbrio higroscópico entre a massa de sementes e o ambiente. Em seguida, determinou-se o teor de água de equilíbrio das sementes pelo método da estufa à 105 ± 3 °C, durante 24 horas, conforme as Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009).

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá doce para diferentes atividades de água foram realizadas simulações matemáticas a partir de equações que descrevem o fenômeno de higroscopicidade para produtos biológicos (Tabela 2).

Tabela 2 - Modelos utilizados para a verificação do comportamento da isoterma.

Modelo	Equação	Eq.
BET	$U_e = \left\{ \frac{1}{[(1 - a_w) \cdot (1/a_w \cdot b + ((a - 1)/a \cdot b))]} \right\}$	(1)
Chung Pfof	$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)]$	(2)
Copace	$U_e = \exp[a - (bT) + (ca_w)]$	(3)
GAB Modificado	$U_e = (a \cdot b \cdot a_w) \cdot \frac{(c/T)}{[1 - b \cdot a_w + (c/T) \cdot b \cdot a_w] \cdot (1 - b \cdot a_w)}$	(4)
Henderson Modificado	$U_e = \{ \ln(1 - a_w) / [- a(T + b)] \}^{1/c}$	(5)
Sabbab	$U_e = a (a_w^b / T^c)$	(6)
Sigma Copace	$U_e = \exp\{ a - (bT) + [c \exp(a_w)] \}$	(7)

U_e - teor de água do produto, em b.s.; a_w - atividade de água, decimal; T - temperatura do ar ambiente, °C; T_{abs} - temperatura absoluta do ar ambiente, em K; a, b, c - parâmetros que dependem da natureza do produto.

A estimativa dos parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais foi realizada por meio da utilização do programa STATISTICA 7.0 com aproximação não linear pelo método Gauss-Newton. Para a análise de representatividade dos dados aos modelos propostos, os dados experimentais foram comparados com os valores estimados por cada modelo, verificando-se a representatividade de cada um. Para isto foram estimados o coeficiente de determinação (R²), a porcentagem de erro médio relativo (P), e o erro médio estimado (SE), respectivamente com as Eqs. 8 e 9.

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (8)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (9)$$

em que,

Y - valor observado experimentalmente; \hat{Y} - valor estimado pelo modelo; GLR - graus de liberdade do modelo; N - número de observações experimentais.

Para calcular o calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial), para cada teor de água de equilíbrio, utilizou-se a expressão de Clausius-Clayperon (Iglesias e Chirife 1976):

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (10)$$

em que,

T_a - temperatura absoluta, K; Δh_{st} - calor isostérico líquido de sorção, kJ kg⁻¹; R - constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹ sendo para o vapor d'água 0,4619 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Integrando a Eq. 10 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, de acordo com a Eq. 11 (Wang e Brennan, 1991):

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_a} + C \quad (11)$$

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 de maracujá-doce. Obteve-se o calor isostérico integral de sorção adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre, de acordo com a Eq. 12:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L \quad (12)$$

em que,

Q_{st} - calor isostérico integral de sorção, kJ kg^{-1} ; L - calor latente de vaporização da água livre, kJ kg^{-1} .

O calor latente de vaporização da água livre (L) em kJ kg^{-1} , necessário ao cálculo de Q_{st} , foi obtido através da temperatura média (T) na faixa em estudo, em $^{\circ}\text{C}$, conforme a seguinte Eq.:

$$L = 2502,2 - 2,39T \quad (13)$$

A entropia diferencial de sorção foi calculada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz (Rizvi, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (14)$$

em que,

ΔS - entropia diferencial de sorção ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$); ΔG - energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}).

Já a energia livre de Gibbs foi calculada por meio da Eq. 15:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(a_w) \quad (15)$$

Os efeitos de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhados de alterações nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo-se a Eq. 15 na 14 e rearranjando, tem-se a Eq. 16:

$$\ln = \frac{\Delta h_{st}}{R \cdot T_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (16)$$

Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) foram correlacionados pela Eq. 17 (Beristain et al., 1996):

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (17)$$

em que,

T_B - temperatura isocinética (K); ΔG_B - energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg^{-1}).

Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção, conforme a Eq. 18:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (18)$$

em que,

T_{hm} - média harmônica da temperatura (K); n - número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976), a compensação química linear ou teoria da compensação só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Um intervalo de confiança aproximado, $(1-\alpha)$ 100%, para a temperatura isocinética foi calculado pela seguinte equação:

$$T_B = \hat{T} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (19)$$

em que,

$$\hat{T}_B = \frac{\sum(\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}})(\Delta S - \overline{\Delta S})}{\sum(\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (20)$$

e,

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum(\Delta h_{st} - \overline{\Delta G_B} - \hat{T}_B \Delta S)^2}{(m-2) \sum(\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (21)$$

em que,

m - número de pares de dados de entalpia e entropia; $\overline{\Delta h_{st}}$ - entalpia média, kJ kg^{-1} ; $\overline{\Delta S}$ - entropia média kJ kg^{-1} .

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos valores de teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá doce, obtidos por adsorção, para as diferentes combinações entre temperatura e atividades de água, bem como os respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), erro médio estimado (SE) e erro médio relativo (P). Observa-se, que os modelos de Chung Pfof, GAB modificado, Sabbab, Copace e Sigma Copace, de modo geral, apresentaram valores elevados do coeficiente de determinação (R^2), superiores a 0,97.

Tabela 3 - Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá e seus respectivos R^2 , SE, e P.

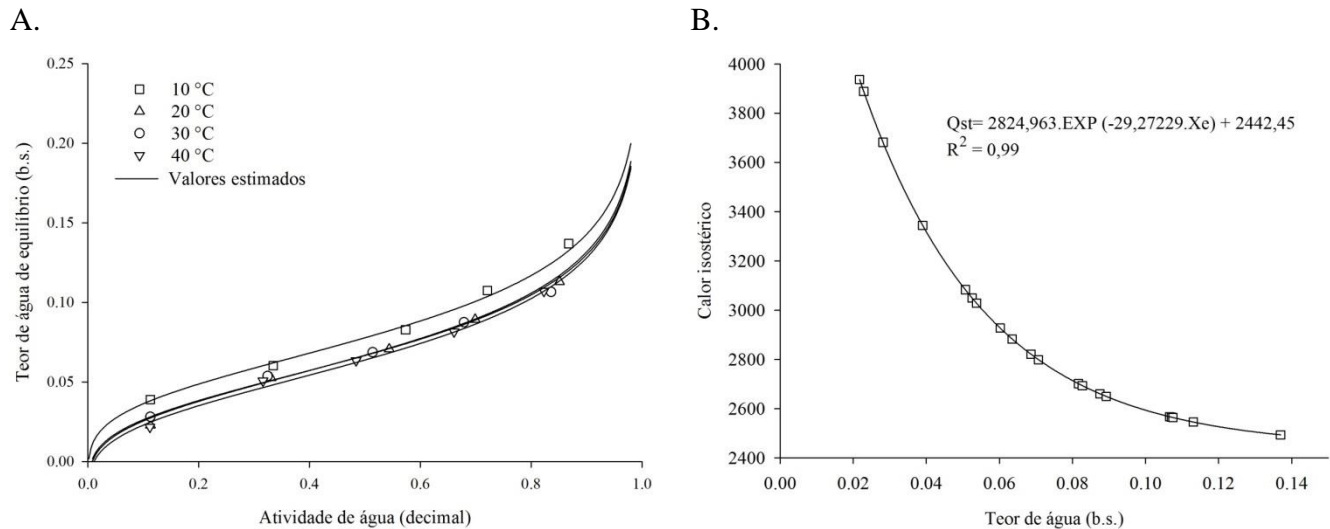
Modelos	Parâmetros			R^2 (decimal)	SE (decimal)	P (%)
	a	b	c			
BET	9059,22	46,34	----	0,7226	0,0969	27,5747
Chung Pfof	0,2044	0,0342	52,2681	0,9908	0,0135	6,0854
Copace	-3,4073	0,0058	1,6638	0,9841	0,0177	10,4825
GAB Modificado	0,0543	0,6697	262,6592	0,9887	0,0149	6,3710
Henderson Modificado	0,2092	294,34	0,2092	0,7946	0,0602	32,6735
Sabbab	0,1954	0,7680	0,1435	0,9835	0,0180	6,9278
Sigma Copace	-4,1482	0,0055	0,9267	0,9727	0,0230	13,9937

No entanto, o mesmo autor ressalta que apenas o coeficiente de determinação não constitui um bom critério para a seleção de modelos não lineares. Logo, tornam-se necessárias avaliações do R^2 em conjunto com outros parâmetros, como o erro médio estimado e o erro médio relativo.

Para que o modelo possa ser considerado adequado na representação do fenômeno de sorção, o mesmo deve apresentar baixos valores de erro médio estimado, e valores de erro médio relativo inferiores a 10% (Mohapatra e Rao, 2005). Dessa forma, dentre os modelos analisados, os de Chung Pfof, GAB Modificado e Sabbab podem ser recomendados para representar a higroscopicidade, pois são os únicos a atenderem estes requisitos. Dentre estes, o modelo de Chung Pfof foi escolhido para descrever as características de adsorção de água e para estimar as propriedades termodinâmicas das sementes de maracujá doce.

Na Figura 1A estão apresentados os valores experimentais do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá, obtidos por adsorção nas temperaturas de 10, 20, 30, e 40 °C e atividade de água entre 0,11 a 0,83 (decimal), bem como suas isotermas de adsorção estimadas pelo modelo de Chung Pfof.

Figura 1 - Valores experimentais de teor de água de equilíbrio higroscópico e isothermas estimadas pelo modelo de Chung Pfof (A) e valores experimentais e estimados do calor isotérmico integral de adsorção (Q_{st}) (B) para as sementes de maracujá doce.



Observa-se que, para uma temperatura constante, o aumento da atividade de água causa um aumento sensível dos teores de água de equilíbrio. Já, para uma mesma atividade de água, com o aumento da temperatura, nota-se um decréscimo dos teores de água de equilíbrio. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos para a maioria dos produtos agrícolas (Silva et al., 2015; Goneli et al., 2016; Ullmann et al., 2016; Oliveira et al., 2017). A diminuição do teor de água de equilíbrio das sementes de maracujá doce com o aumento da temperatura pode ser explicada pelo fato de que, com o aumento da temperatura ocorre um aumento da pressão de vapor na superfície do produto, que implica em maior perda de água, para que se atinja o equilíbrio (Silva et al., 2015).

Nota-se, ainda na Figura 1A, que as isothermas de adsorção das sementes de maracujá doce estimadas pelo modelo de Chung e Pfof possuem formato sigmoidal, características de curvas do tipo II (IUPAC, 1985), característica comum para vários tipos de grãos e sementes, como sementes de milho doce (Oliveira et al., 2010), semente de pimenta (Silva et al., 2015), sementes de mamona (Goneli et al., 2016).

Considerando-se que a atividade de água de 0,7 é o ponto crítico, onde inicia-se o desenvolvimento de fungos do gênero *Aspergillus*, principais fungos causadores de deterioração em grãos e sementes (Labuza e Altunakar, 2008), o teor de água máximo recomendado para o armazenamento seguro de sementes de maracujá doce é 9,8; 9,3; 8,9; e 8,5% (b.s.), para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C, respectivamente.

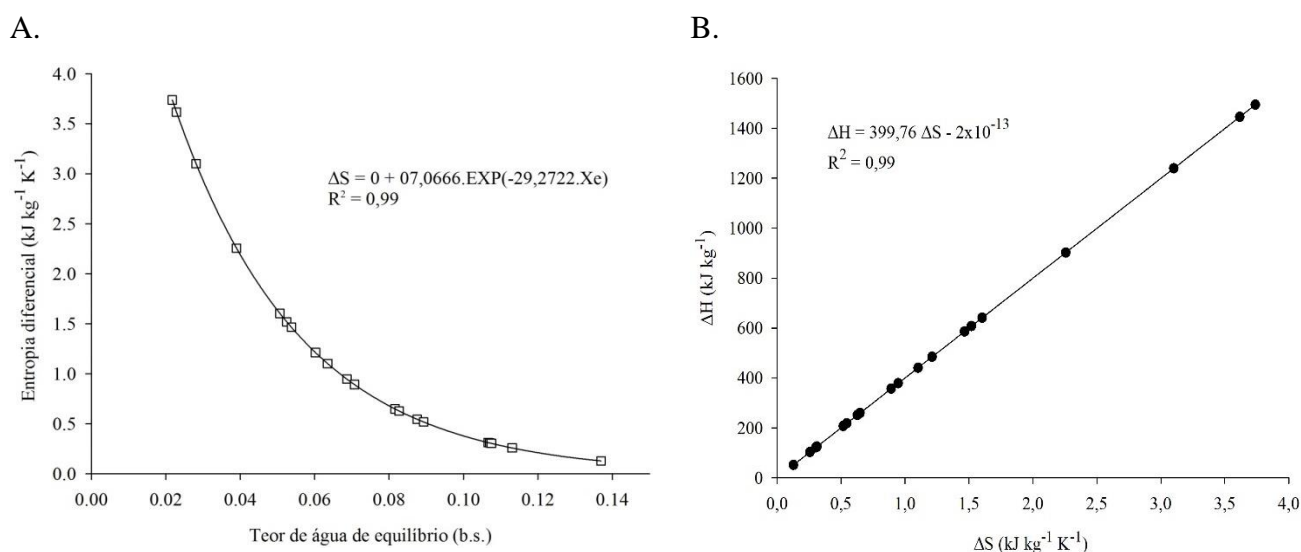
Na Figura 1B estão apresentados os valores do calor isostérico integral de sorção, em função do teor de água de equilíbrio. Esses valores foram encontrados somando-se o calor isotérico líquido de sorção ao calor latente de vaporização da água pura de 2442,45 kJ kg⁻¹, calculado para a temperatura de 25 °C, que corresponde a temperatura média utilizada nesse trabalho.

Observa-se, na Figura 1B, que os valores de calor isostérico integral de adsorção, para sementes de maracujá doce com teores de água na faixa entre 2,17% e 13,69% (bs), variaram de 3937,11 a 2493,77 kJ kg⁻¹ e que, esses valores aumentam com o decréscimo do teor de água das sementes. Esse aumento do calor isostérico de adsorção para os menores teores de água indica o aumento da quantidade de energia liberada durante a adsorção de água no interior das sementes (Goneli et al., 2016). A variação do calor isostérico integral pode ser explicada pelas diferenças entre as forças de ligação entre a água e os componentes das sementes.

O calor isostérico de sorção apresenta magnitude crescente à medida que o teor de água da semente diminui. Quando as sementes possuem apenas água adsorvida na monocamada, onde as moléculas de água são adsorvidas por grupos hidrofílicos e polares, o calor isostérico é elevado. Conforme o teor de água aumenta o calor isostérico diminui gradualmente, nessa fase, encontra-se a transição da água fortemente ligada para a água capilar e a água se liga aos componentes das sementes com menos força do que na monocamada (Labuza e Altunakar, 2008).

Os resultados obtidos para a entropia diferencial de adsorção para sementes de maracujá doce estão apresentados na Figura 2A. Observa-se que a entropia diferencial é altamente dependente do teor de água das sementes, sendo que, com o aumento no teor de água, ocorre um decréscimo dos valores da entropia diferencial, semelhante ao comportamento exibido para o calor isostérico integral. Este comportamento está relacionado à mobilidade das moléculas de água presentes durante o processo de sorção.

Figura 2 - Valores experimentais e estimados da entropia diferencial das sementes de maracujá doce em função do teor de água de equilíbrio (A) e relação linear entre entalpia diferencial e entropia diferencial de sorção (B).



A entropia diferencial de sorção é dependente do número de sítios de sorção disponíveis em um nível específico de energia e os valores correspondentes podem ser calculados em diferentes teores de água (Silva et al., 2015). Com o aumento do teor de água das sementes, ocorre a diminuição dos locais disponíveis para as ligações entre as moléculas de água e a superfície do produto, implicando em menor demanda de mobilidade das moléculas de água e consequentemente menores valores de entropia diferencial (Goneli et al. 2010).

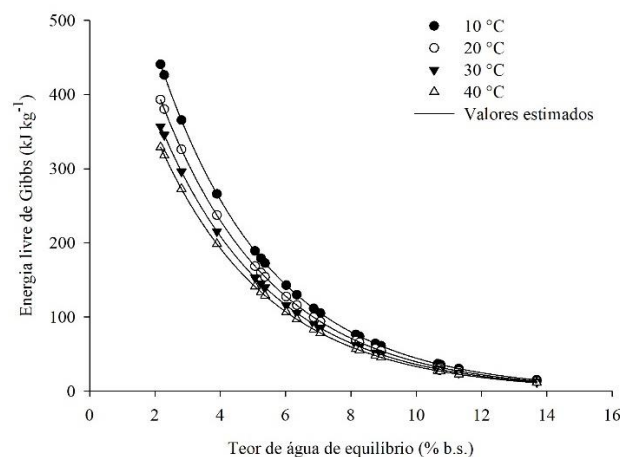
Na Figura 2B, está representada a relação entre a entalpia e entropia, no processo de adsorção, para as sementes de maracujá doce. Essa relação foi ajustada segundo uma regressão linear, apresentando elevado coeficiente de determinação (0,99). Com a confirmação de linearidade da relação entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial de sorção, pode-se considerar válida a teoria isocinética, ou teoria da compensação entalpia-entropia, para o fenômeno de adsorção de água para essas sementes, comportamento esse verificado para diversos produtos agrícolas (McMinn et al., 2005; Oliveira et al., 2013; Silva et al., 2015; Sousa et al., 2015; Goneli et al., 2016).

A temperatura isocinética, para a adsorção das sementes de maracujá doce, foi de 399,76 K e a média harmônica calculada foi de 297,73 K, sendo significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos, confirmando o fenômeno da compensação entalpia-entropia, para o processo de adsorção das sementes de maracujá doce. A temperatura isocinética maior que a temperatura da média harmônica, indica que o processo é controlado

pela entalpia (Corrêa et al., 2012). Resultados semelhantes foram obtidos por diversos pesquisadores (McMinn et al., 2005; Thys et al., 2010; Oliveira, et al., 2014; Sousa et al., 2015) os quais aplicaram com sucesso a teoria isocinética sobre a sorção de diferentes produtos agrícolas.

A variação da energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas em função do teor de água de equilíbrio é apresentada na Figura 3. Verifica-se que, independentemente da temperatura, quanto menor o teor de água, maior a energia livre de Gibbs. Tal comportamento é esperado, pois a energia livre de Gibbs está ligada ao trabalho necessário para disponibilizar os sítios de sorção (Nkolo Meze'e et al., 2008), e indica o grau de afinidade entre a água e o produto (Telis et al., 2000). Logo, a afinidade da água com o produto é maior quando este se encontra mais seco.

Figura 3 - Energia livre de Gibbs, em função do teor de água de equilíbrio das sementes de maracujá doce.



Conforme o teor de água de equilíbrio é elevado, as discrepâncias entre os valores de energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas são reduzidas, pois a força de ligação da água com os demais componentes do produto é menor e neste caso a temperatura exerce menor influência. Comportamento semelhante foi observado por Oliveira et al. (2013) ao trabalhar com grãos de milho, e por Sousa et al. (2015) com sementes de nabo forrageiro. Nota-se ainda que, em todas as condições, os valores da energia livre de Gibbs são positivos, que são característicos de uma reação exógena, ou seja, o processo de sorção da água não é espontâneo.

O comportamento da energia livre de Gibbs para diferentes teores de água pode ser representado de maneira significativa ($P < 0,01$) por meio da seguinte equação:

$$\Delta G = a \cdot \exp(-b \cdot X_e) \quad (22)$$

em que,

a: 832,84; 742,94; 674,89; 621,61 para 10, 20, 30 e 40 °C, respectivamente

b: 0,2927 para todas as temperaturas.

Observando os coeficientes da equação, nota-se o mesmo comportamento da energia livre de Gibbs para todas as condições, pois o coeficiente b é fixo. Neste caso, a variação dos valores estimados é proporcional à variação do teor de água.

4. Conclusões

O teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de maracujá doce é diretamente proporcional à atividade de água e decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de umidade relativa de equilíbrio.

Baseando-se em parâmetros estatísticos, os modelos de Chung Pfof, GAB Modificado e Sabbab podem ser recomendados para representar a higroscopicidade das sementes de maracujá doce.

Com a redução do teor de água ocorre um aumento do calor isostérico integral de adsorção e da entropia diferencial.

O processo de adsorção das sementes de maracujá doce é controlado pela entalpia.

A energia livre de Gibbs foi positiva para todas as temperaturas e reduziu com a elevação do teor de água de equilíbrio, demonstrando ser um processo não espontâneo.

Empregando-se as isotermas de adsorção, pode-se definir as regiões mais seguras para o armazenamento das sementes de maracujá doce, considerando os dados de temperatura e umidade relativa do ambiente, controlando a atividade de água e minimizando, dessa forma, os processos que desencadeiam o desenvolvimento de microrganismos, insetos, bem como atividades metabólicas no produto.

Referências

Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. (2009). *Regras para análise de sementes*.

Beristain, C. I., Garcia, H. S., & Azuara, E. (1996). Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. *Journal of Food Engineering*, 30(3-4), 405-415.

Carlesso, V. D. O., Berbert, P. A., Silva, R. F. D., & Detmann, E. (2008). Secagem e armazenamento de sementes de maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener). *Revista Brasileira de Sementes*, 30(2), 65-74.

Corrêa, P. C., de Oliveira, G. H. H., & de Souza Santos, E. (2012). Thermodynamic properties of agricultural products processes. In *Physical Properties of Foods* (pp. 144-155). CRC Press.

Corrêa, P. C., Reis, M. F. T., Oliveira, G. H. H. D., Oliveira, A. P. L. R. D., & Botelho, F. M. (2015). Moisture desorption isotherms of cucumber seeds: Modeling and thermodynamic properties. *Journal of Seed Science*, 37(1), 2018-225.

Cunha, M.A.P. da; Barbosa, L.V.; Junqueira, N.T.V. Aspectos Botânicos. In: LIMA, A. de A. Maracujá produção: aspectos técnicos. Embrapa mandioca e Fruticultura Cruz das Almas. Brasília: Embrapa Informação tecnológica, 2002. p.15-24.

Faleiro, F.G.; Junqueira, N.T.V.; Braga, M.F.; Oliveira, E.J. de.; Peixoto, J. R.; Costa, A.M. Germoplasma e melhoramento genético do maracujá – histórico e perspectivas. Documentos. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2011. 36p.

Goneli, A. L., Correa, P. C., Oliveira, G. D., & Botelho, F. M. (2010). Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transactions of the ASABE*, 53(1), 191-197.

Goneli, A. L., Corrêa, P. C., de Oliveira, G. H., Resende, O., & Mauad, M. (2016). Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 1: Mathematical modeling and hysteresis. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 20(8), 751-756.

Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

Iglesias, H. A., & Chirife, J. (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. *International Journal of Food Science & Technology*, 11(2), 109-116.

- Krug, R. R., Hunter, W. G., & Grieger, R. A. (1976). Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(21), 2335-2341.
- Labuza, T. P., & Altunakar, B. (2007). Water activity prediction and moisture sorption isotherms. *Water activity in foods: fundamentals and applications*, 1, 109-154.
- McMinn, W. A. M., Al-Muhtaseb, A. H., & Magee, T. R. A. (2005). Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, 38(5), 505-510.
- Meletti, L. M. M., & Maia, M. L. (1999). *Maracujá: produção e comercialização*. Campinas: Instituto Agronômico.
- Mohapatra, D., & Rao, P. S. (2005). A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of food engineering*, 66(4), 513-518.
- Nkolo Meze'e, Y. N., Noah Ngamveng, J., & Bardet, S. (2008). Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* JL). *Thermochimica Acta*, 468(1), 1-5.
- Oliveira, G. H. H. de, Corrêa, P. C., Araujo, E. F., Valente, D. S. M., & Botelho, F. M. (2010). Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science & Technology*, 45(3), 546-554.
- Oliveira, D. E. C. de, Resende, O., de Souza Smaniotto, T. A., de Sousa, K. A., & Campos, R. C. (2013). Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 43(1), 50-56.
- Oliveira, D. E. C. de, Resende, O., Chaves, T. H., Souza, K. A., & de Souza Smaniotto, T. A. (2014). Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão. *Bioscience Journal*, 30(3).

Oliveira, D. E. C. de, Resende, O., Costa, L. M., Júnior, F., Weder, N., & Igor, O. F. (2017). Hygroscopicity of baru (*Dipteryx alata Vogel*) fruit. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 21(4), 279-284.

Rizvi, S. S. H. (1995). Thermodynamic properties of foods in dehydration. In *Engineering properties of foods* (pp. 261-348). CRC Press.

Sauer, D.B. Storage of Cereal Grains and Their Products. Fourth Edition, Ed. American Association of Cerial, Inc. 1992, p.615. 1995.

Silva, H. W. D., Costa, L. M., Resende, O., de Oliveira, D. E., Soares, R. S., & Vale, L. S. (2015). Higroscopicidade das sementes de pimenta (*Capsicum chinense L.*). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(8), 780-784.

Sousa, K. A. D., Resende, O., Goneli, A. L. D., Smaniotto, T. A. D. S., & Oliveira, D. E. C. D. (2015). Thermodynamic properties of water desorption of forage turnip seeds. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 37(1), 11-19.

Telis, V. R. N., Gabas, A. L., Menegalli, F. C., & Telis-Romero, J. (2000). Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343(1-2), 49-56.

Thys, R. C. S., Noreña, C. P. Z., Marczak, L. D. F., Aires, A. G., & Cladera-Olivera, F. (2010). Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *Journal of Food Engineering*, 100(3), 468-473.

Ullmann, R., Resende, O., Oliveira, D. E., Costa, L. M., & Chaves, T. H. (2016). Higroscopicidade das sementes de sorgo-sacarino. *Engenharia Agrícola*, 36(3), 515-524.

Wang, N., & Brennan, J. G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(4), 269-287.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Eder Pedroza Isquierdo – 25%

Valdiney Cambuy Siqueira – 15%

Flávio Meira Borém – 15%

Ednilton Tavares de Andrade – 15%

Petterson Baptista da Luz – 15%

Wellytton Darci Quequeto – 15%