

**Propriedades termodinâmicas da polpa de cajá (*Spondias mombin* L.)**

**Thermodynamic properties of cajá pulp (*Spondias mombin* L.)**

**Propiedades termodinámicas de la pulpa de cajá (*Spondias mombin* L.)**

Recebido: 01/04/2020 | Revisado: 02/04/2020 | Aceito: 03/04/2020 | Publicado: 14/04/2020

**Maisa Dias Cavalcante**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7135-4525>

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil.

E-mail: [maisadiascavalcante@hotmail.com](mailto:maisadiascavalcante@hotmail.com)

**Geovana Rocha Plácido**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3028-7191>

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

E-mail: [geovana.placido@ifgoiano.edu.br](mailto:geovana.placido@ifgoiano.edu.br)

**Caroline Cagnin**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9961-2589>

Universidade Estadual de Londrina, Brazil

E-mail: [carolinecagnin@gmail.com](mailto:carolinecagnin@gmail.com)

**Bheatriz Silva Moraes de Freitas**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7697-7668>

Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

E-mail: [bia\\_silvamcg@hotmail.com](mailto:bia_silvamcg@hotmail.com)

**Daniel Emanuel Cabral de Oliveira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3824-994X>

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

E-mail: [daniel.oliveira@ifgoiano.edu.br](mailto:daniel.oliveira@ifgoiano.edu.br)

**Ana Lúcia Rodrigues dos Santos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3361-9865>

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

E-mail: [anah-bi@hotmail.com](mailto:anah-bi@hotmail.com)

**Oswaldo Resende**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5089-7846>

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

E-mail: [osvaldo.resende@ifgoiano.edu.br](mailto:osvaldo.resende@ifgoiano.edu.br)

**Tainara Leal de Sousa**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6250-9537>

Universidade Federal de Goiás, Brasil

E-mail: [thaynaraleal2@hotmail.com](mailto:thaynaraleal2@hotmail.com)

## **Resumo**

*Spondias mombin* L. é um fruto nativo do Brasil, há uma variação da espécie nativa no Cerrado. Seus frutos são utilizados na produção de alimentos para fabricação de geléias, sorvetes e sucos e as folhas são utilizadas na medicina popular para tratar doenças inflamatórias. Objetivou-se analisar o comportamento termodinâmico e as propriedades da polpa de cajá em pó em diferentes temperaturas durante o processo de dessorção. A análise foi realizada pelo método dinâmico-gravimétrico. Os frutos de cajá com atividade de água entre 16,96 e 57,43 foram usados para as análises termodinâmicas. A dessorção da camada fina do fruto foi observada em diferentes temperaturas (10, 20, 30 e 40° C) e níveis de atividade da água, variando de 0,17 a 0,57, até o produto chegar ao teor de umidade de equilíbrio na condição de ar especificada. As propriedades termodinâmicas da polpa de cajá foram afetadas pelo teor de temperatura e umidade. A teoria isocinética pode ser comprovada para o processo de dessorção e esta é controlada pela entalpia. A dessorção de água em frutos de cajá é um processo não espontâneo.

**Palavras-chave:** Dessorção; Energia livre de Gibbs; Entalpia; Entropia; Teor de água.

## **Abstract**

*Spondias mombin* L. is a fruit native to Brazil, there is a variation of the native species in the Cerrado. Its fruits are used in the production of food for the manufacture of jams, ice cream and juices and the leaves are used in folk medicine to treat inflammatory diseases. The objective was to analyze the thermodynamic behavior and properties of powdered cashew pulp at different temperatures during the desorption process. The analysis was performed using the dynamic-gravimetric method. Cajá fruits with water activity between 16.96 and 57.43 were used for thermodynamic analysis. Desorption of the thin layer of the fruit was observed at different temperatures (10, 20, 30 and 40 ° C) and water activity levels, ranging from 0.17 to 0.57, until the product reached equilibrium moisture content in the specified air condition. The thermodynamic properties of the cajá pulp were affected by the temperature

and humidity content. The isokinetic theory can be proven for the desorption process and this is controlled by enthalpy. The desorption of water in cajá fruits is a non-spontaneous process.

**Keywords:** Desorption; Gibbs free energy; Enthalpy; Entropy; Water content.

## Resumen

*Spondias mombin* L. es una fruta nativa de Brasil, hay una variación de las especies nativas en el Cerrado. Sus frutos se usan en la producción de alimentos para la fabricación de mermeladas, helados y jugos y las hojas se usan en la medicina popular para tratar enfermedades inflamatorias. El objetivo fue analizar el comportamiento termodinámico y las propiedades de la pulpa de anacardo en polvo a diferentes temperaturas durante el proceso de desorción. El análisis se realizó utilizando el método dinámico-gravimétrico. Se utilizaron frutos de Cajá con actividad de agua entre 16.96 y 57.43 para el análisis termodinámico. La desorción de la capa delgada de la fruta se observó a diferentes temperaturas (10, 20, 30 y 40 ° C) y niveles de actividad del agua, que van desde 0,17 a 0,57, hasta que el producto alcanzó un contenido de humedad de equilibrio. en el aire acondicionado especificado. Las propiedades termodinámicas de la pulpa de cajá se vieron afectadas por el contenido de temperatura y humedad. La teoría isocinética se puede probar para el proceso de desorción y esto se controla mediante la entalpía. La desorción de agua en los frutos de cajá es un proceso no espontáneo.

**Palabras clave:** Desorción; Energía libre de Gibbs; Entalpía; Entropía; Contenido de agua.

## 1. Introdução

*Spondias mombin* L. é uma planta nativa do Brasil que produz frutos conhecidos como cajá. No Cerrado há uma variação da espécie nativa que é responsável pela produção de cajazinho que é consumido pela população local, na forma *in natura* e processada (sorvetes, geleias e doces). Conforme Mattietto et al. (2011) a perecibilidade do cajá dificulta a distribuição dos frutos.

A secagem ou dessorção é um processo que contribui para aumento da vida de prateleira devido à menor atividade de água no produto seco. Após a secagem, o estudo das propriedades termodinâmicas se faz necessário para projetar equipamentos e prever a energia em processos de dessorção e as características do produto final, que ditam a estabilidade comercial (Corrêa et al., 2010).

O equilíbrio higroscópico de frutos e grãos relata a relação entre o teor de umidade do produto e a umidade relativa em uma temperatura específica. Este parâmetro pode fornecer informações sobre a estabilidade durante o armazenamento e indicar a embalagem adequada para comercialização do produto alimentício (Oliveira et al., 2017).

As mudanças na estrutura física e as reações químicas que ocorrem durante a dessecção pode ser analisada através do calor latente de vaporização, entalpia e entropia diferencial, teoria de compensação isocinética e energia livre de Gibbs. Tais parâmetros foram estudados para inúmeros produtos agrícolas, como grãos de milho, grãos de café, grãos de milho, frutos de baru e frutos de crambe (Oliveira et al., 2017; Resende et al., 2017; Goneli et al., 2010; Goneli et al., 2013; Oliveira et al., 2013). No entanto, não há relato dos parâmetros termodinâmicos de frutos de cajá. Diante disso, objetivou-se analisar o comportamento termodinâmico e as propriedades da polpa de cajá em pó em diferentes temperaturas (10, 20, 30 e 40°C) durante o processo de dessecção.

## 2. Material e Métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde. Os frutos de cajá foram coletados no período de janeiro-fevereiro de 2017, na região de Montes Claros de Goiás - GO (16° 06' 20" S e 51° 17' 11" W).

Os frutos foram selecionados quanto ao tamanho, ausência de injúrias mecânicas, estágio de maturação, logo depois sanitizados em água clorada a 150 ppm por 15 min e secos em papel toalha. Após estes foram levados a despoldadeira elétrica Toturgan<sup>®</sup>, em que se obteve a polpa do cajá.

Para formação da espuma utilizou-se Emustab<sup>®</sup>, adquirido em mercado local, com proporção de 5% em massa. Adicionou-se 300 g de polpa de cajá que foi submetida à agitação, em batedeira doméstica de marca Arno, por 20 min. A emulsão (polpa + Emustab<sup>®</sup>) foi colocada em bandejas de alumínio para obtenção de diferentes teores de água sendo submetidas à secagem em estufa com ventilação forçada, regulada para 60 °C, até atingir teor de água entre 16,96 e 57,43.

Para a determinação das isotermas de dessecção da polpa de cajá em pó utilizou-se o método estático indireto, sendo a atividade de água (*aw*) determinada por meio do equipamento Hygropalm Model Aw 1.

As amostras de cada teor de água foram colocadas no recipiente do aparelho e posteriormente acondicionadas em ambiente de temperatura controlada, após a estabilização da temperatura e a atividade de água, foi feita a leitura. Para o controle da temperatura utilizou-se uma Biochemical Oxygen Demand (B.O.D.), regulada a 10, 20, 30 e 40 °C em três repetições.

Para determinar as propriedades termodinâmicas da polpa de cajá, foi utilizado o modelo de Halsey Modificado, por ter apresentado o melhor ajuste aos dados experimentais, tendo sido o coeficiente de determinação, erro médio estimado (SE), *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ ) e o erro médio relativo (P) 96,06%; 3,40; 11,58 e 7,20%, respectivamente. Os valores de atividade de água foram obtidos pela seguinte expressão:

$$X_e = \left[ \exp(2,8707^{**} - 0,0084^{**} \cdot T) / -\ln(a_w) \right]^{\frac{1}{1,2483^{**}}} \quad (1)$$

\*\* Significativo a 1% pelo teste t.

Em que:  $X_e$ : teor de água de equilíbrio, % b.s.;  $a_w$ : atividade de água, decimal; e T: temperatura, °C.

Brooker et al. (1992), tendo como referência os estudos de Clausius-Clapeyron, propuseram a seguinte equação para quantificar a pressão parcial do vapor, contida em sistemas porosos:

$$\ln(P_v) = \left( \frac{L}{L'} \right) \cdot \ln(P_{vs}) + C \quad (2)$$

Em que:  $P_{vs}$ : pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura (T), de equilíbrio;  $P_v$ : pressão de vapor da água livre, para determinada temperatura T, de equilíbrio; L: calor latente de vaporização da água do produto,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ;  $L'$ : calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; e C: constante de integração.

Com base nas isotermas de sorção dos frutos de cajá, determinou-se o valor da relação  $L/L'$  da Equação 3, para diferentes teores de água de equilíbrio, sendo ajustada a equação para a entalpia de vaporização da água, apresentada por Rodrigues - Arias (Brooker et al., 1992),

com a inclusão de mais um parâmetro na Equação 3 para melhorar as estimativas de  $L/L'$  (CORRÊA et al., 1998):

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \cdot \text{Exp}(-b \cdot X e^m) \quad (3)$$

Em que: a, b, m: parâmetros determinados por regressão.

O calor latente de vaporização da água livre ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) à temperatura de equilíbrio ( $^{\circ}\text{C}$ ) foi calculado utilizando a temperatura média (T) na faixa em estudo, em  $^{\circ}\text{C}$ , por meio da seguinte equação:

$$L' = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (4)$$

Calculou-se a pressão de vapor de saturação da água livre,  $P_{vs}$ , mediante a equação de Thétens:

$$P_{vs} = 0,61078 \cdot 10^{((7,5 \cdot T)/(273,3+T))} \quad (5)$$

O valor da pressão de vapor,  $P_v$ , foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$P_v = a_w \cdot P_{vs} \quad (6)$$

Para estimar o calor latente de vaporização da água do produto (Corrêa et al., 1998), combinam-se as Equações 3 e 4, chegando-se à seguinte expressão:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \text{Exp}(-b \cdot X e^m)] \quad (7)$$

A entropia diferencial de sorção foi calculada conforme a equação 8.

$$S = \frac{h_{st} - G}{T_{abs}} \quad (8)$$

Em que: S: entropia diferencial de sorção ( $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ); G: energia livre de Gibbs ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).  $T_{abs}$ : temperatura absoluta, K; e  $h_{st}$ : entalpia diferencial,  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela seguinte equação:

$$G = R \cdot T_{abs} \cdot \ln(a_w) \quad (9)$$

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 a Equação 8 na 9 e rearranjando, tem-se:

$$\ln(a_w) = \frac{h_{st}}{R \cdot T_{abs}} - \frac{S}{R} \quad (10)$$

Os valores da entalpia diferencial e da entropia diferencial de sorção foram calculados pela Equação 11. Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção ( $h_{st}$ ) e de entropia (S) foram correlacionados pela equação a seguir (Beristain et al., 1996):

$$h_{st} = T_B \cdot S + G_B \quad (11)$$

Em que:  $T_B$ : temperatura isocinética (K); e  $G_B$ : energia livre de Gibbs à temperatura isocinética ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção (BERISTAIN et al., 1996). 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 Equação 12 (Krug et al., 1976):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum \left( \frac{1}{T} \right)} \quad (12)$$

Em que:  $T_{hm}$ : média harmônica da temperatura (K); e n: número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976), a compensação química linear ou a 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:

$$\hat{T}_B = \bar{T} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (13)$$

Em que:

$$\hat{T}_B = \frac{\sum \left( h_{st} - \bar{h}_{st} \right) \left( S - \bar{S} \right)}{\sum \left( S - \bar{S} \right)^2} \quad (14)$$

e,

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum \left( h_{st} - \bar{G}_B - \hat{T}_B \cdot S \right)^2}{(m-2) \sum \left( S - \bar{S} \right)^2} \quad (15)$$

Em que: m: número de pares de dados de entalpia e entropia;  $\bar{h}_{st}$ : entalpia média, kJ kg<sup>-1</sup>; e  $\bar{S}$ : entropia média kJ kg<sup>-1</sup>.

Se a média harmônica da temperatura  $T_{hm}$  estiver dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética  $T_B$ , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais, não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação (Beristain et al., 1996). Adotou-se para  $T_B$  um intervalo de confiança de 99% em toda a faixa de dados observados.

### 3. Resultados e Discussão

O teor de água para a polpa de cajá reduziu com a redução da atividade de água (Tabela 1) para uma mesma temperatura, e apresentou teores de água de equilíbrio entre 16,96 e 54,21 (% b.s.). Com o aumento da temperatura houve aumento no teor de água do produto, conforme relatado por Oliveira et al. (2014) em sementes de tucumã-de-Goiás, Barbosa et al. (2016) para secagem de cajuzinho-do-cerrado.

**Tabela 1.** Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Halsey Modificado em função das temperaturas de dessorção e do teor de água de equilíbrio higroscópico para polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

Teor de Água (%b.s.)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
16,96	0,2151	0,2649	0,3170	0,3704
17,26	0,2235	0,2737	0,3262	0,3796
17,63	0,2336	0,2844	0,3371	0,3906
17,83	0,2391	0,2901	0,3430	0,3965
18,45	0,2559	0,3077	0,3610	0,4143
19,68	0,2884	0,3413	0,3947	0,4477

20,62	0,3123	0,3655	0,4189	0,4712
22,15	0,3495	0,4029	0,4557	0,5068
38,05	0,6146	0,6564	0,6949	0,7300
38,43	0,6188	0,6603	0,6985	0,7332
39,48	0,6300	0,6706	0,7079	0,7418
40,05	0,6359	0,6761	0,7129	0,7463
54,21	0,7451	0,7753	0,8025	0,8268
54,89	0,7489	0,7788	0,8056	0,8295
55,64	0,7531	0,7826	0,8090	0,8325
57,43	0,7625	0,7910	0,8165	0,8392

A relação entre o calor latente de vaporização dos frutos de cajá e o calor latente de vaporização da água pura para diferentes umidades estão representados na Tabela 2. A diminuição da umidade provocou aumento nos índices L/L' do produto. O aumento da umidade indicou valores da razão próximos a 1,0, confirmando que nestas condições é necessário menor gasto de energia para a desidratação da amostra quando comparada a situação que esta já apresenta baixo teor de umidade. O mesmo comportamento foi observado por Oliveira et al. (2017) em frutos de crambe e Resende et al. (2017) em frutos de baru.

**Tabela 2.** Relações entre L/L' para os diferentes teores de água da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

Xe (%b.s.)	L/L'	Xe (%b.s.)	L/L'
16,96	1,3032	38,05	1,0961
17,26	1,2957	38,43	1,0947
17,63	1,287	39,48	1,0912
17,83	1,2824	40,05	1,0893
18,45	1,2689	54,21	1,0581
19,68	1,2453	54,89	1,0571
20,62	1,2297	55,64	1,056
22,15	1,2075	57,43	1,0535

A estimativa da relação entre o calor latente de vaporização nos frutos de cajá e o calor latente de água livre através de regressão não-linear estão representados na Tabela 3.

Determinou-se ajuste satisfatório da equação a relação analisada, através de  $R^2$  de 0,9999 e diferenças significativas dos parâmetros.

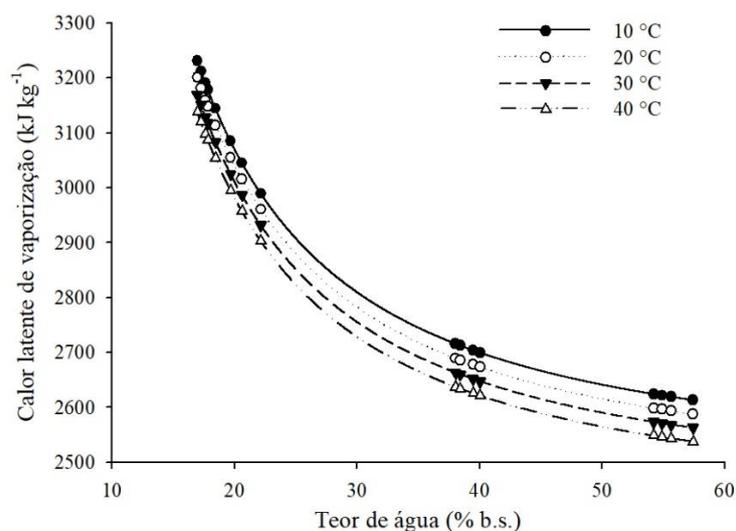
**Tabela 3.** Parâmetros “a”, “b” e “m” e  $R^2$  utilizados para o cálculo da relação entre o calor latente de vaporização da água de produtos agrícolas e o calor latente da água livre (L/L’).

a	b	m	$R^2$
$3,597 \times 10^{-11}^{**}$	-27,4122 <sup>**</sup>	-0,0642 <sup>**</sup>	0,9999

<sup>\*\*</sup> Significant at 1% by t-test.

Quanto menor o teor de água presente nos frutos de cajá é requerido maior energia para remoção da água dos produtos (Figura 1). Oliveira et al. (2011) relataram que no início do processo de dessecção a superfície do alimento possui sites polares altamente ativos, que são recobertos por água, através de uma camada monomolecular, que necessitam de maior quantidade de energia para remoção das moléculas de água. Estes autores apresentaram a mesma tendência para a relação do calor latente de vaporização quando analisado grãos de cacau.

**Figura 1.** Valores experimentais e estimados do calor latente de vaporização da água em função do teor de água de equilíbrio para polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

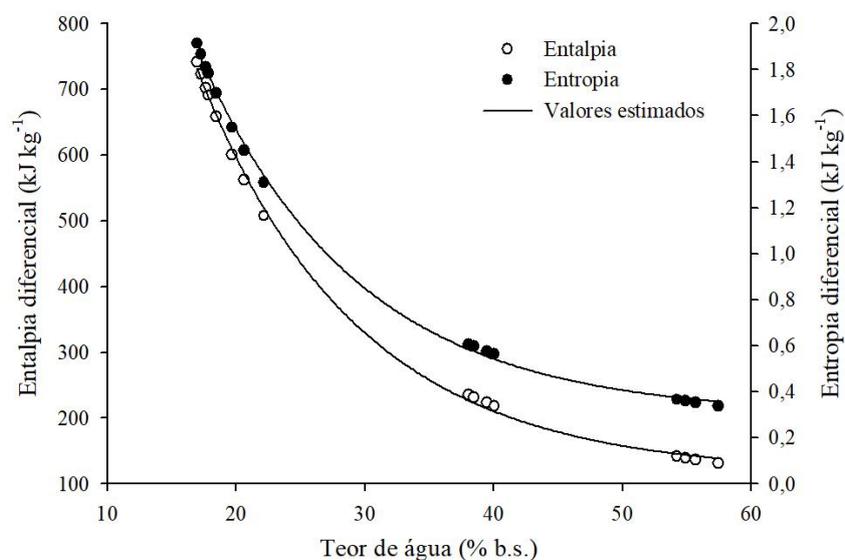


Observou-se que quando a polpa de cajá apresenta alto teor de umidade, entre 50 e 60 (% b. s.), o produto possui calor latente de vaporização próximo ao da água ( $2.442,45 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) que ao fim da desidratação apresentou calor latente de vaporização de  $3.138,228$  a  $3.231,77 \text{ kJ.kg}^{-1}$  para todas as temperaturas analisadas. Valores próximos a estes foram relatados por Teixeira et al. (2012) para a polpa do abacaxi, o que resultou em um valor de calor latente de vaporização de  $2.386,11 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

Oliveira et al. (2017) relataram que o calor latente de vaporização de produtos agrícolas é afetado pelo teor de água e temperatura, como demonstrado na Figura 1. A análise destes parâmetros contribui para prever o estado das moléculas de água no interior do produto, sendo uma informação essencial para estudos de condições de armazenamento (Oliveira et al., 2013).

Na figura 2 estão os valores do diferencial de entalpia e da entropia de dessorção em função do teor de água de equilíbrio. Os valores de entalpia e entropia diferencial tiveram comportamento semelhante, aumentando com a diminuição do teor de água, assim como relatado por Oliveira et al. (2017) em frutos de crambe. Conforme Ayala-Aponte (2016) esse comportamento pode indicar que a interação de energia entre a água e a fase sólida do produto em baixos teores de umidade é maior do que quando observado para os altos teores de água.

**Figura 2.** Valores observados e estimados de entalpia e entropia diferencial de dessorção da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.



A entropia é analisada através de sites de sorção ativos em um determinado nível de energia, o que indica que com o aumento de umidade há diminuição de sites ativos devido à retenção organizada e queda de motilidade da água nessas estruturas. Dessa forma, a análise da entropia diferencial pode auxiliar no estudo de processos de adsorção de umidade associado à diluição e cristalização em produtos alimentícios (Ayala Aponte, 2016)).

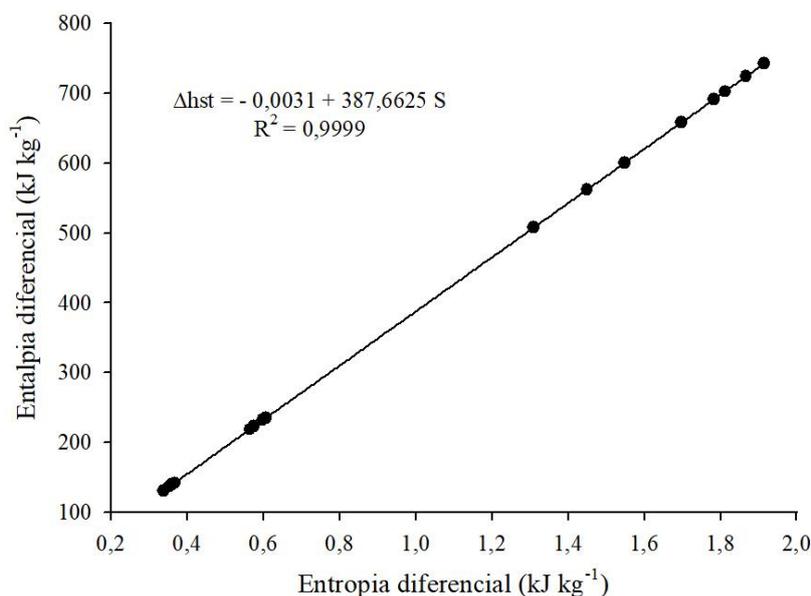
As equações determinadas para a entalpia e entropia diferencial apresentaram ajuste satisfatório, tendo  $R^2$  de 0,999 (Tabela 4). Tais parâmetros podem contribuir para prever processos de dessecamento em polpa de cajá e auxiliar na construção de equipamentos que atuam de forma efetiva durante a secagem e possam prever o comportamento do material ao longo do processo. A termodinâmica do processo é importante no desenvolvimento de secadores possibilitando padronização da secagem e, conseqüentemente, produção economicamente viável.

**Tabela 4.** Equações e coeficientes de determinação de entalpia ( $h_{st}$ ) e entropia diferenciais (S) de dessecamento da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

Propriedades Termodinâmicas	Equações	$R^2$ (%)
Entalpia diferencial	$h_{st} = 115,3462 + 2437,9747 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990
Entropia diferencial	$S = 0,2975 + 6,2883 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990

Através da equação 11 foi possível determinar a relação entre a entalpia e entropia do processo de dessecamento da polpa de cajá em pó (Figura 3). A relação foi linear, e representada pela equação com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9999, indicando que a equação descreve satisfatoriamente o processo de dessecamento, além de representar a teoria de compensação entalpia-entropia ou isocinética.

**Figura 3.** Relação entalpia-entropia para o processo de dessorção da água da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.



A Tabela 5 indica a temperatura isocinética ( $T_B$ ) para o processo demonstrado na Figura 3. Esta temperatura foi comparada a temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ) para avaliar a teoria de compensação entalpia-entropia, que só confirmada quando a temperatura isocinética é diferente da temperatura harmônica média, o que ocorreu para a dessorção da polpa de cajá em pó (Krug et al., 1976).

**Tabela 5.** Temperatura isocinética para o processo de dessorção da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

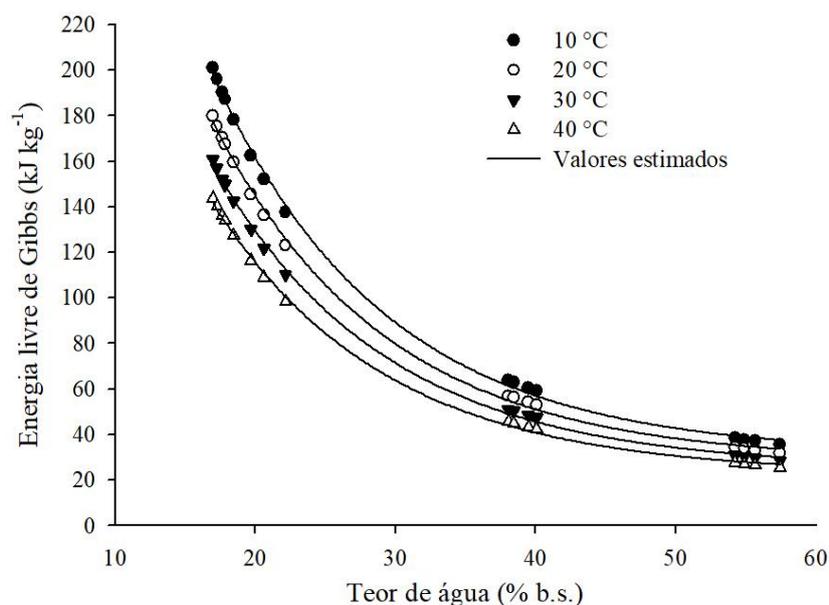
Temperatura isocinética ( $T_B$ )	387,66
Temperatura media harmônica $T_{hm}$	292,35
Variância da temperatura isocinética Var ( $T_B$ )	0,000027
Intervalo de temperatura isocinética	[387,65; 387,68]

A temperatura isocinética é o padrão em que as reações acontecem ao mesmo tempo, ou seja, em casos que o produto encontra-se em estado de equilíbrio termodinâmico. Se  $T_B$  é maior que  $T_{hm}$  a entalpia é responsável por controlar o processo, já se  $T_{hm}$  for maior que  $T_B$ , o processo é controlado pela entropia (Leffler, 1955; Liu e Guo, 2001). Para a dessorção da polpa de cajá observou-se que a entalpia é responsável pelo processo, pois a  $T_B$  obteve valor

de 387,66 K e a  $T_{hm}$  foi de 292,35 K. Resultados semelhantes foram relatados em grãos de milho, em grãos de café, grãos de milheto, frutos de baru e frutos de crambe (Oliveira et al., 2017; Resende et al., 2017; Goneli et al., 2010; Goneli et al., 2013; Oliveira et al., 2013).

A diminuição do teor de água na polpa de cajá em pó provocou aumento na energia livre de Gibbs, que foi positivo durante todo o processo de dessorção, caracterizando reação do tipo endergônica, em que um agente externo é necessário para fornecer energia, assim como descrito por Cagnin et al. (2017) em secagem de alho (Figura 4). Esta energia relaciona-se com sítios de sorção disponíveis, em que as moléculas no estado sólido passam para o estado gasoso (Corrêa et al., 2010).

**Figura 4.** Energia livre de Gibbs em função do teor de água da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.



Prette et al. (2013) relataram resultados semelhantes em polpa de jaca. Araújo et al. (2017) indicam que a energia livre de Gibbs é responsável pela quantificação da energia máxima liberada em processos no qual a pressão e a temperatura permanecem constantes e é um parâmetro usado para quantificar o trabalho realizado pelo sistema durante a dessorção sendo, portanto, interessante para estudo de custo destes processos em plantas alimentícias.

A tabela 6 demonstra que para todas as temperaturas observadas no processo de dessorção da polpa de cajá houve coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9990, confirmando bom ajuste matemático do processo à predição da energia livre de Gibbs.

**Tabela 6.** Equações e coeficientes de determinação da energia livre de Gibbs (G) de dessorção da polpa de cajá (*Spondias Mombin* L.) em pó.

Propriedades Termodinâmicas	Equações	R <sup>2</sup> (%)
10 °C	$G = 31,2385 + 660,2605 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990
20 °C	$G = 27,9647 + 591,0666 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990
30 °C	$G = 25,0050 + 528,5083 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990
40 °C	$G = 22,3341 + 472,0570 \cdot \exp(-0,0811 \cdot X_e)$	0,9990

#### 4. Conclusões

O teor de água de equilíbrio e a temperatura influenciam diretamente nas propriedades termodinâmica dos frutos de cajá durante o processo de dessorção.

A teoria isocinética é válida, sendo este processo controlado pela entalpia.

Valores positivos de energia livre de Gibbs, confirmou a presença de reações endergônicas, confirmando que a perda de água durante a secagem da polpa de cajá não é um processo espontâneo.

#### Referências

Araújo, W. D.; Goneli, A. L. D.; Corrêa, P. C.; Hartmann Filho, C. P & Martins, E. A. S. (2017). Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. *Revista Ciência Agronômica*, v. 48, n. 3, p. 448-457.

Ayala-Aponte & Alfredo A. (2016). Thermodynamic properties of moisture sorption in cassava flour. *Dyna rev.fac.nac.minas* [online]., 83, (197), pp.138-144.

Barbosa, K. F.; Sales, J. De. F.; Resende, O.; Oliveira, D. E. C. De.; Zuchi, J.; Sousa, K. A. de. 2016. Desorption isotherms and isosteric heat of ‘cajuzinho-do-cerrado’ achenes. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 20, (5), p. 481-486.

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.

Brooker, D. B.; Bakker-Arkema, F. W.; Hall, C. W. (1992). *Drying and storage of grains and oilseeds*. Westport, CT: The Avi Publishing Company.

Cagnin, C.; Lima, M. S. De.; Silva, R. M. Da.; Silva, M. A. P. Da.; Plácido, G. R.; Oliveira, D. E. C. de. 2017. Garlic: kinetic drying and thermodynamic properties. *Bioscience Journal*, v. 33, n. 4, p. 905 – 913.

Corrêa, P. C., Christ, D., Martins, J. H., & Mantovani, B. H. M. (1998). Curvas de desorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*) [Desorption curves and latent heat of vaporization for popcorn seeds (*Zea mays*)]. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2(1), 7-11.

Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., Botelho, F. M., Goneli, A. L. D., & Carvalho, F. M. (2010). Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem [Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of coffee (*Coffea arabica* L.) during the drying process]. *Revista Ceres*, 57(5), 595-601.

Goneli, A. L. D., Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. H., Gomes, C. F., & Botelho, F. M. (2010a). Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. *International Journal of Food Science and Technology*, 45(4), 282-383.

Goneli, A. L. D.; Corrêa, P. C.; Oliveira, G. H. H.; Afonso Júnior, P. C. 2013. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. *LWT – Food Science and Technology*, v. 50, p. 386-391.

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. *Journal of Physical Chemistry*, 80(21), 2335-2341.

Leffler, J. E. (1955). The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 20, 1202-1231.

Liu, L., & Guo, Q.-X. (2001). Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. *Chemical Reviews*, 101, 673-695.

Mattietto, R. A.; Matta, V. M. 2011. Cajá (*Spondias mombin* L). Yahia, em *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*. Cambridge: Woodhead Publishing, v.2, p.330-353.

Oliveira, D. E. C. De.; Resende, O.; Costa, L. M.; Silva, H. W. da. 2017. Thermodynamic properties of crambe fruits. *Acta Scientiarum Agronomy*, 39, (3), p. 291-298.

Oliveira, D. E. C., Resende, O., Chaves, T. H., Sousa, K. A., & Smaniotto, T. A. S. 2014b. Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansô [Thermodynamic properties of seeds jatropa]. *Bioscience Journal*, 30(3), 147-157.

Oliveira, D. E. C., Resende, O., Smaniotto, T. A. S., Sousa, K. A., & Campos, R. C. 2013. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio [Thermodynamic properties of maize grains for different equilibrium moisture contents]. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 43(1), 50-56.

Oliveira, G. H. H., Corrêa, P. C., Santos, E. S., Treto, P. C., & Diniz, M. D. M. S. 2011. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(10), 2077-2084.

Prette, A. P.; Almeida, F. De. A. C.; Villa-Vélez, H. A.; Telis-Romero, J. 2013. Thermodynamic properties of water sorption of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) as a function of moisture content. *Food Science and Technology*, v. 33, n. 1, p. 199-208.

Resende, Osvaldo; Oliveira, Daniel E. C. De; Costa, Lílian M. And Ferreira Junior, Weder N. 2017. Thermodynamic properties of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). *Eng. Agríc.*, 37, (4), pp.739-749.

Teixeira, L. P.; Andrade, E. T. De.; Silva, P. G. L. Da. 2012. Determinação do equilíbrio higroscópico e do calor isostérico da polpa e da casca do abacaxi (*Ananas Comosus*). *Engvista*, v. 14, n. 2, p. 172 – 184.

**Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Maisa Dias Cavalcante – 20%

Geovana Rocha Plácido – 15%

Caroline Cagnin – 10%

Bheatriz Silva Moraes de Freitas – 10%

Daniel Emanuel Cabral de Oliveira – 15%

Ana Lúcia Rodrigues dos Santos – 10%

Oswaldo Resende – 10%

Tainara Leal de Sousa – 10%