

**INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES**  
**BACHARELADO EM AGRONOMIA**  
**JEFFERSON KRAN SARTI**

**ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE**  
**SEMENTES DE JILÓ**

**CERES – GO**  
**2019**

**JEFFERSON KRAN SARTI**

**ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE  
SEMENTES DE JILÓ**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Agronomia do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Agronomia, sob orientação do Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho.

**CERES – GO  
2019**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

SSA249 Sartí, Jefferson Kran Sartí  
ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E PROPRIEDADES  
TERMODINÂMICAS DE SEMENTES DE JILÓ / Jefferson Kran  
Sartí Sartí;orientador Renato Souza Rodovalho  
Rodovalho. -- Ceres, 2019.  
15 p.

Monografia ( em Agronomia) -- Instituto Federal  
Goiano, Campus Ceres, 2019.

1. Solanum gilo Raddi. 2. Entalpia. 3. Energia  
livre de Gibbs. 4. Calor latente, isocinético . I.  
Rodovalho, Renato Souza Rodovalho, orient. II. Título.

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- Tese  Artigo Científico  
 Dissertação  Capítulo de Livro  
 Monografia - Especialização  Livro  
 TCC - Graduação  Trabalho Apresentado em Evento  
 Produto Técnico e Educacional - Tipo: \_\_\_\_\_

Nome Completo do Autor: Jefferson Kran Saró  
Matrícula: 2015103200210260  
Título do Trabalho: ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SEMENTES DE JILÓ

**Restrições de Acesso ao Documento**

Documento confidencial:  Sim  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: \_\_\_\_\_  
O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não  
O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**


O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Local: \_\_\_\_\_ Data: 23/10/2018

  
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) Orientador(a)

ANEXO IV - ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Nota) quinta dia(s) do mês de Novembro do ano de dois mil e dezenove realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Jefferson Nova Souti do Curso de Agropecuária matrícula \_\_\_\_\_ cujo título é "Indicadores de diversidade e propriedades taxonomias de sementes de Jiló".

A defesa iniciou-se às 15 horas e 00 minutos, finalizando-se às 15 horas e 52 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho Aprovado com média 8,3 no trabalho escrito, média 7,2 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 7,7 de pontos, estando o(a) estudante) Apto para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o(a) estudante(a) deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador.

Os integrantes da banca examinadora compareceram a presente:

  
Assinatura Presidente da Banca

  
Assinatura Membro 1 Banca Examinadora

  
Assinatura Membro 2 Banca Examinadora

*Dedico este trabalho a minha mãe Eliane Kran, pelo total apoio, paciência e carinho comigo durante esse período.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Primeiramente agradeço a Deus, por sempre está me abençoando e cuidando de mim, sendo o apoio e o ponto de fé nos momentos de alegrias e também nos momentos tristes.*

*Não posso deixar de agradecer minha mãe Eliane Kran e a minha irmã Luana Kran Sarti, pelo total apoio e vontade em me ver formado, agradecer todos meus amigos Daniel Pereira de Oliveira, Dennis Ricardo Cabral Cruz, Frank Silva Cabral, Hélio Soares Miranda Netto, Milena Costa dos Santos, Pedro Henrique Marques Martins, que de certa forma me ajudaram a ser uma pessoa melhor e apoio nos momentos difíceis um agradecimento especial ao Samuel Gonçalves Ferreira dos Santos que além da amizade, me ajudou muito na elaboração desse projeto.*

*Agradeço também ao meu professor orientador o Dr. Renato Souza Rodvalho, que me ajudou muito nessa empreita, apesar do tempo curto e também da minha disponibilidade, aceitou me ajudar de braços abertos.*

*“Nunca deixe que a saudade do passado e o medo do futuro estraguem a beleza de hoje, pois há dias que valem um momento, e há momentos quem valem por toda a vida”.*

*Caroline Tavares*



## RESUMO

O jiloeiro (*Solanum gilo* Raddi) é uma planta pertencente à família das Solanáceas com origem provável na África, e introduzido no Brasil pelos escravos. Suas sementes são colhidas com elevados teores de água, sendo necessário a realização do processo de secagem. As isotermas de sorção consistem na relação entre a atividade de água ( $a_w$ ) e o teor de água de um produto agrícola a uma temperatura constante. Suas informações contribuem para o processo de secagem, favorecendo assim o aumento da longevidade de produtos agrícolas, como as sementes. Objetivou-se neste trabalho, determinar e modelar as isotermas e calcular as propriedades termodinâmicas de dessorção das sementes de jiló. Os teores de água de equilíbrio foram obtidos pelo método estático gravimétrico nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C e a atividades de água entre 0,111 a 0,985 (decimal). O modelo Oswin Modificado é o que melhor representa as isotermas de dessorção da água em sementes de jiló nas condições estudadas. O calor latente de vaporização (L), a entalpia (Qst), a entropia ( $\Delta S$ ) e a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) aumentam com a redução do teor de água de equilíbrio das sementes. A teoria da isocinética é válida para o processo de dessorção..

**Palavras-chave:** *Solanum gilo* Raddi.; entalpia; energia livre de Gibbs; calor latente, isocinético.

## ABSTRACT

Solanum gilo is a vegetable of tropical climate, whose area of planting has been increasing progressively in the last years. Knowledge about the moisture sorption process in seeds is an essential factor in the design and study of drying, handling and storage systems. The objective of this research was to determine and model the isotherms and to calculate the thermodynamic properties of desorption of the Solanum gilo seeds. The equilibrium moisture content were obtained by the static gravimetric method at temperatures of 10, 20 and 30 ° C and at water activities between 0,111 and 0,985 (decimal). The modified Oswin model is the one that best represents water desorption isotherms in Solanum gilo seeds under the studied conditions. The latent heat of vaporization, enthalpy, entropy and free energy of Gibbs increase with the reduction of the equilibrium moisture content of the seeds. The isokinetic theory is valid for the desorption process.

**Keywords:** Solanum gilo Raddi.; enthalpy; Gibbs free energy; latent heat, isokinetic.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Valores experimentais de teor de água de equilíbrio e isothermas de dessorção estimadas pelo modelo de Oswin Modificado para as sementes de jiló .....	13
Figura 2 – Relação $L L'^{-1}$ (A) e calor latente de vaporização de dessorção (B) em função do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló.....	13
Figura 3 – Calor isostérico de dessorção (a) e entropia diferencial (b) em função do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló.....	14
Figura 4 – Relação linear entalpia-entropia para o processo de dessorção (a) e valores experimentais e estimados de energia livre de Gibbs em função da temperatura e teor de água de equilíbrio de sementes de jiló (b).....	14

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atividade de água obtida pelas soluções salinas para as diferentes temperaturas.....	11
Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados na representação das isotermas de dessorção .....	11
Tabela 3 – Coeficientes de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), distribuição dos resíduos (DR) e parâmetros para os modelos ajustados as isotermas de dessorção da água em sementes de jiló nas temperaturas de 10, 20 e 30°C .....	12
Tabela 4 – Equações de regressão e coeficientes de determinação para a relação $L L'^{-1}$ , entalpia ( $\Delta h_{st}$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de adsorção em função do teor de água de equilíbrio de sementes de jiló.....	12

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	01
RESULTADOS.....	02
DISCUSSÃO .....	03
CONCLUSÕES .....	07
REFERÊNCIAS.....	07

## **Introdução**

O jiloeiro (*Solanum gilo* Raddi) é uma hortaliça de clima tropical, cuja área de plantio vem aumentando progressivamente nos últimos anos (Alves, et al., 2017). Consiste em um fruto carnoso onde as sementes apresentam elevados teores de água após a colheita e extração, necessitando serem submetidas a um processo de secagem que reduza o teor de água para níveis adequados, contribuindo para o aumento do tempo de armazenamento desses produtos (Majd et al., 2014).

Por meio do processo de sorção, o teor de água das sementes pode incrementar ou decrescer durante o seu armazenamento, resultando em maior ou menor atividade de insetos e microrganismos, alterando assim capacidade germinativa (Corrêa et al., 2016) uma vez que a longevidade da semente é altamente dependente da disponibilidade de água em seu interior (Bakhtavar; Afzal; Basra, 2019).

Dessa forma, as isotermas de sorção consistem na relação entre a atividade de água e o teor de água de um produto agrícola a uma temperatura constante (Resende et al., 2006). Seu conhecimento é fator essencial nos projetos e estudos de sistemas de secagem, manuseio, armazenagem, embalagem e transporte e na modelagem da longevidade das sementes (Bustos-Vanegas et al., 2018). Além disto, por meio das isotermas de sorção é possível determinar a estabilidade física, química e microbiana de qualquer produto, como também as faixas de atividade de água no produto, que reduzam a possibilidade de desenvolvimento de fungos e outros patógenos, além de manter a qualidade do produto armazenado (Goneli et al., 2007).

A partir das isotermas é possível determinar o calor isostérico integral de dessorção (entalpia diferencial), a entropia diferencial e a energia livre de Gibbs (Silva et al., 2018, Bustos-Vanegas et al., 2018, Goneli et al., 2010). Estes parâmetros termodinâmicos fornecem informações que permitem calcular a energia no aquecimento e a transferência de massa em sistemas biológicos, permitindo assim, maior compreensão sobre as propriedades das moléculas de água (Goneli et al., 2016b).

Em virtude da inexistência de trabalhos na literatura acerca da higroscopicidade de sementes de jiló, objetivou-se neste trabalho, determinar as isotermas e calcular as propriedades termodinâmicas de dessorção das sementes de jiló.

## Resultados

Na Tabela 3 são apresentados os valores de  $R^2$ , SE e P dos diferentes modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais das isotermas de dessorção das sementes de jiló, para as diferentes condições de temperatura e atividade de água. Nota-se que todos os modelos apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0.90. No entanto, segundo Corrêa et al. (2015), o uso isolado deste parâmetro não é suficiente para caracterizar ajuste adequado de modelos não lineares, sendo assim necessário considerar os demais critérios estatísticos.

A adequação de modelos matemáticos a um processo físico é inversamente proporcional ao P (Draper & Smith, 1998), cujos valores devem ser inferiores a 10% (Mohapatra; Rao, 2005). Dessa forma, verifica-se que dentre os modelos ajustados, Halsey Modificado e Oswin Modificado apresentaram valores de P menores que 10%, onde o modelo de Oswin Modificado apresentou o menor valor deste parâmetro ( $P = 9,3929\%$ ). Segundo Siqueira et al. (2012), quanto menores os valores de SE, melhor o ajuste do modelo aos dados observados. Conseqüentemente, constata-se que os modelos Halsey Modificado e Oswin Modificado foram os que apresentaram menores valores (1,5721 e 1,7342) para este critério (Tabela 3).

Em relação a distribuição dos resíduos, que consiste nas diferenças entre os valores observados experimentalmente e os estimados pelo modelo, verifica-se que apenas os modelos Halsey Modificado, Oswin Modificado e Smith apresentaram distribuição aleatória. Portanto, por apresentarem os melhores resultados estatísticos (Tabela 3), os modelos Halsey Modificado e Oswin Modificado são adequados para representar as isotermas de dessorção de água das sementes de jiló. Todavia, por ser um modelo amplamente utilizado, o modelo de Oswin Modificado foi selecionado.

As isotermas de dessorção das sementes de jiló estimadas pelo modelo de Oswin Modificado apresentam formato sigmoidal característico de curvas do tipo II (Brunauer et al., 1938) (Figura 1), considerada padrão para a maioria dos produtos agrícolas, tal como sementes de beterraba (Corrêa et al., 2016), pepino (Corrêa et al., 2015), tomate (Sogi et al., 2003) e pimenta (*Capsicum* sp.) (Ferreira et al., 2011; Rodovalho et al., 2015; Silva et al., 2015b; Silva & Rodovalho, 2016; Silva et al., 2018).

A relação  $L/L'$  apresentou valores maiores que 1 para toda a faixa de teor de água de equilíbrio estudada (Figura 2a), evidenciando que a energia liberada pelas sementes durante o processo de dessorção é sempre maior que o calor latente de vaporização da água livre ( $L' = 2.454,400 \text{ kJ kg}^{-1}$ ). A Equação 10 foi utilizada para calcular os valores de cada calor latente de

vaporização da água de acordo com a temperatura (Figura 2b). À medida que o teor de água aumenta, há uma diminuição na energia necessária para a evaporação da água das sementes (Sousa; Resende; Carvalho, 2016), na qual, constata-se que para as temperaturas de 10, 20 e 30°C e teor de água de equilíbrio de 5,15 a 55,47% base seca (b.s.), o calor latente de vaporização variou de 6.366,05 a 2.430,50 kJ kg<sup>-1</sup> para sementes de jiló.

A  $\Delta h_{st}$  (Figura 3a) e  $\Delta S$  (Figura 3b) aumentaram com a redução do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló. Verifica-se que  $\Delta h_{st}$  variou de 5.782,897 até 2.468,93 kJ Kg<sup>-1</sup> dentro da faixa de teor de água de 5,15 a 55,47% (b.s.) enquanto que a  $\Delta S$  variou de 9,793 a 0,047 kJ Kg<sup>-1</sup>.

A representação da relação entalpia e entropia, no processo de dessecção, para as sementes de jiló indica a existência da teoria isocinética para o processo de dessecção. Para validar a existência deste fenômeno, Krug et al. (1976a;b) estabeleceram que a temperatura isocinética ( $T_B$ ) deve ser diferente da temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ). Desta maneira, a temperatura isocinética obtida pela equação 16 foi de 327,7084±21,1854 K, sendo superior à temperatura média harmônica (292,9225 K), confirmando assim o fenômeno da teoria da isocinética para o processo de dessecção em sementes de jiló.

A  $\Delta G$  aumentou com o decréscimo do teor de água, cujos valores foram positivos para todas as temperaturas estudadas, com tendência a se estabilizar. Constata-se também que esta propriedade diminui com o aumento da temperatura. Isso pode ser explicado pelo maior grau de movimento de moléculas acelerando a troca de massa, acelerando assim o processo em níveis mais elevados de teor de água de equilíbrio (Figura 4b) (Zeymer et al., 2018). Tal fato foi verificado por Corrêa et al. (2015) para sementes de pepino e por Silva et al. (2018) para sementes de pimenta Malagueta.

As equações de regressão ajustadas à relação  $L L'^{-1}$ , calor isostérico, entropia diferencial e energia livre de Gibbs de dessecção apresentaram elevado grau de ajuste aos dados experimentais ( $R^2 > 0,97$ ) (Tabela 4). Portanto, estas equações podem ser utilizadas para estimar estes parâmetros termodinâmicos para o processo de dessecção de sementes de jiló para o intervalo de teor de água de equilíbrio na faixa de 5,15 a 55,47% (b.s.) e temperaturas de 10, 20 e 30 °C.

## **Discussão**

O modelo de Oswin Modificado é o que melhor descreve a higroscopicidade das sementes de jiló por atender todos os critérios estatísticos. Este modelo também demonstrou ajuste



adequado às sementes de pimenta Malagueta, sementes de pimenta Cumari Amarela e sementes de *Lactuca sativa* (Silva; Rodovalho, 2015; Ferreira et al., 2011; Zeymer et al., 2017). Em relação a isosterms de dessorção de jiló, verifica-se que para uma determinada temperatura do ar, o aumento da atividade de água possibilita o aumento do teor de água de equilíbrio das sementes (Figura 1), devido à quantidade de água disponível no ar ambiente de sorção. Isso se deve ao aumento da pressão de vapor no ar, fazendo com que haja maior movimentação da água para o interior da semente (Goneli et al., 2010). Ainda na Figura 1, nota-se a que para uma atividade de água constante os valores do teor de água de equilíbrio higroscópico reduzem com o aumento da temperatura, seguindo a tendência da maioria dos produtos agrícolas (Bustos-Vanegas et al., 2018; Zeymer et al., 2017).

Percebe-se que a relação  $LL^{-1}$  é inversamente proporcional ao teor de água das sementes de jiló, ou seja, quanto maior a relação  $LL^{-1}$ , menor será o teor de água nas sementes (Figura 2a). Em relação a  $\Delta h_{st}$ , constata-se que a redução do teor de água acarreta no aumento da energia necessária para a remoção de água das sementes de jiló (Figura 3a) (Resende et al., 2006; Sousa; Resende; Carvalho, 2016).

Observa-se uma forte dependência da  $\Delta S$  com o teor de água de equilíbrio das sementes de jiló, constatando-se que o aumento do teor de água das sementes, acarreta no decréscimo da  $\Delta S$  (Figura 3b). Este comportamento está relacionado à mobilidade das moléculas de água presentes durante o processo de dessorção. Com a elevada atividade de água, há menos locais disponíveis para as ligações entre as moléculas, implicando em menor demanda de mobilidade das moléculas de água (Goneli et al. 2010). Resultados similares foram observados para sementes de quinoa (Bustos-Vanegas et al., 2018), sementes de Quiabo (Goneli et al., 2010) e para sementes de pimenta Malagueta (Silva et al., 2018).

A temperatura isocinética é aquela em que todas as reações em sequência devem ocorrer ao mesmo tempo, e tem sido utilizada para caracterizar a temperatura em que o produto se encontra em equilíbrio (Corrêa et al., 2015, Goneli et al., 2016b). Segundo Leffler (1955), se  $T_B > T_{hm}$  o processo de sorção é controlado pela entalpia, caso contrário ( $T_B < T_{hm}$ ) o processo é controlado pela entropia. Deste modo, o processo de dessorção das sementes de jiló é controlado pela entalpia, seguindo o mesmo comportamento de diversos produtos agrícolas (Silva et al., 2018; Bustos-Vanegas et al., 2018; Goneli et al., 2016b).

Valores positivos para  $\Delta G$  caracterizam uma reação endotérmica (Silva et al., 2016; Goneli et al., 2016b), ou seja, aquela que necessita de energia para que ocorra a sorção da água. Portanto, para que ocorra a redução do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló é

necessário o fornecimento de energia para o sistema, caracterizando assim um processo não espontâneo (Figura 4b).

### **Material e métodos**

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Sementes do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano Campus Ceres, município de Ceres, GO. Foram utilizadas sementes de jiló, da cultivar Tinguá verde claro, produzidas no próprio Campus, cujas coordenadas são: latitude 15° 16' 30'' S e longitude 49° 35' 54'' W do quadrante 22L. Após a colheita, os frutos foram encaminhados para o Laboratório de Análises de Sementes onde foi realizado a extração das sementes de forma manual, com auxílio de lâminas descartáveis.

As sementes foram submetidas a uma pré-secagem em condições naturais de laboratório com média de temperatura de 24,98°C e 74,88% de umidade relativa do ar por 48 h, para remoção do excesso de teor de água até 30% base úmida (b.u.) para os experimentos de dessorção.

As isotermas de dessorção das sementes de jiló foram obtidas utilizando-se o método estático gravimétrico nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C e  $a_w$  na faixa de 0,111 a 0,985 (decimal). As sementes foram depositadas em recipientes de vidro herméticos. Utilizou-se 36 g de sementes de jiló para cada temperatura em estudo, contendo 3 repetições para cada  $a_w$ . A temperatura foi controlada por meio de estufa incubadora B.O.D (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Já a  $a_w$  foi obtida por meio de uso de soluções salinas saturadas (Tabela1).

As amostras foram pesadas periodicamente até o alcance do equilíbrio higroscópico, quando a massa permanecesse constante durante três pesagens consecutivas. O teor de água das sementes foi determinado pelo método da estufa a  $105 \pm 3$  °C por 24 h (Brasil, 2009).

Os modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de dessorção frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas cujas equações estão apresentadas na Tabela 2.

O ajuste dos modelos matemáticos foi realizado pela análise de regressão não linear, pelo método Gauss Newton a 0.05 de probabilidade do test t. O grau de ajuste foi verificado pela magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P), o erro médio estimado (SE) e a tendência de distribuição dos resíduos (Rodvalho et al., 2015; Corrêa et al., 2016; Goneli et al., 2016a). O P e o SE foram calculados utilizando as seguintes expressões:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (6)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (7)$$

Em que:

Y - valor experimental;  $\hat{Y}$  - valor estimado pelo modelo; n- número de observações experimentais; e, GLR - graus de liberdade do modelo.

Na seleção dos modelos matemáticos, foi recomendado o modelo que obteve o maior  $R^2$ , o menor SE, o P abaixo de 10% e a distribuição aleatória dos Resíduos. Quanto a distribuição dos resíduos, considerou-se aleatório quando os valores residuais se encontram em uma zona horizontal perto de zero.

A partir da equação de Clausius-Clapeyron (8), calculou-se a relação  $L L'^{-1}$ , cujos dados foram ajustados pela equação de Rodrigues-Arias (9), e, em seguida, o calor latente de vaporização da água das sementes (10) para cada temperatura e teores de água estudados (Corrêa et al., 1998).

$$\ln(P_v) = \frac{L}{L'} \ln(P_{vs}) + C \quad (8)$$

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \exp(-b X e^m) \quad (9)$$

$$L = (2502.2 - 2.39 T) (1 + a \exp(-b X e^m)) \quad (10)$$

Em que:

$P_v$  - pressão de vapor de água livre, para determinada temperatura de equilíbrio, kPa;  $P_{vs}$  - pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura de equilíbrio, kPa; 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,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ; C - constante de integração; e, a, b, m - coeficientes que dependem do produto; T – Temperatura em Kelvin.

O calor isostérico integral de dessorção ou entalpia diferencial (11), a entropia diferencial (12), a teoria da isocinética (15 e 16) e a energia livre de Gibbs (14) de dessorção foram calculadas a partir da metodologia descrita por Corrêa et al. (2012), conforme as seguintes expressões:

$$\ln(a_w) = \frac{\Delta h_{st}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (12)$$

$$\Delta h_{st} = T_B(\Delta S) + \Delta G_B \quad (13)$$

$$\Delta G = R T_a \ln(a_w) \quad (14)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum \left( \frac{1}{T} \right)} \quad (15)$$

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (16)$$

Em que:

$\Delta h_{st}$  - calor isostérico integral ou entalpia diferencial de dessorção,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ;  $\Delta S$  - entropia diferencial de sorção ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ );  $\Delta G$  - energia livre de Gibbs ( $\text{kJ kg}^{-1}$ );  $T_B$  - temperatura isocinética (K);  $\Delta G$  - energia livre de Gibbs à temperatura isocinética ( $\text{kJ kg}^{-1}$ );  $T_{hm}$  - temperatura média harmônica (K);  $n$  - número de temperaturas utilizadas;  $e, m$  - número de pares de dados de entalpia e entropia.

### Conclusões

O modelo de Oswin Modificado é o que melhor representa as isotermas de dessorção da água em sementes de jiló nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C e atividade de água na faixa de 0,111 a 0,985 (decimal).

O calor latente de vaporização, o calor isostérico, a entropia diferencial e a energia livre de Gibbs aumentam com a redução do teor de água de equilíbrio das sementes.

O fenômeno da compensação entalpia-entropia é válido para o processo de dessorção da água em sementes de jiló, sendo este controlado pela entalpia.

### Agradecimentos

Ao Instituto Federal Goiano-Campus Ceres pelo apoio financeiro.

### Referências

Alves CZ, Godoi AR, Candido ACS, Oliveira NC (2012) Qualidade fisiológica de sementes de jiló pelo teste de envelhecimento acelerado. *Ciência Rural*. 42:58-63.

Bakhtavar MA, Afzal I, Basra SMA (2019) Moisture adsorption isotherms and quality of seeds stored in conventional packaging materials and hermetic Super Bag. Plos One. 14: 1-11.

Boquet R, Chirife J, Iglesias H (1978) Equations of fitting water sorption isotherms of foods. Journal of Food Technology. 2:329-327.

Brasil. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária (2009). Regras para análises de sementes / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA/ASC. 399p.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layer. Journal of American Chemistry Society. 60:309-319.

Bustos-Vanegas, JD Corrêa PC, Zeymer JS (2018) Moisture sorption isotherms of Quinoa seeds: Thermodynamic Analysis. Engenharia Agrícola. 38: 941-950.

Chen CC, Morey V (1989) Comparison of four EMC/ERH equations. Transactions of ASAE. 32:983-990.

Chung DS, Pfoest HB (1967) Adsorption and desorption of water vapors by cereal grains and their products Part II. Transactions of the ASAE. 10:549-551.

Corrêa PC, Christ D, Martins JH, Mantovani BHM (1998) Curvas de dessorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2:75-79.

Corrêa PC, Oliveira GHH de, Oliveira APLR de, Goneli ALD, Botelho FM (2016) Isotermas de dessorção de sementes de beterraba. Engenharia na Agricultura. 24:15-21.

Corrêa PC, Oliveira GHHD, Santos EDS (2012) Thermodynamic properties of agricultural products processes. In: Arana, I. Physical properties of foods: Novel measurement techniques and applications. Boca Raton: CRC Press, 2012. p.131-141.

Corrêa PC, Reis MFT, Oliveira GHH de, Oliveira APLR de, Botelho FM (2015) Moisture desorption isotherms of cucumber seeds: modeling and thermodynamic properties. Journal of Seed Science. 37:218-225.

Draper NR, Smith H (1998) Applied regression analysis. 3 ed. New York: John W, Sons. (3): 1998. 736p.p.

Ferreira SCDS, Silva HWD, Rodovalho RS (2011) Isotermas de dessorção e calor latente de vaporização da semente de pimenta Cumari Amarela (*Capsicum chinense* L.). Revista Liberato. 13:1-16.

Goneli ALD, Corrêa PC, Oliveira GHHD, Oliveira APLRD, Orlando RC (2016) Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 2: Thermodynamic properties. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 20:757-762.

Goneli ALD, Corrêa PC, Oliveira GHHD, Resende O (2016) Mauad, M. Moisture sorption isotherms of castor beans. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 20:751-756.

Goneli ALD, Corrêa PC, Oliveira GHHD, Botelho FM (2010) Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transactions of the ASABE, St. Joseph*. 53: 191-197.

Goneli ALD, Corrêa PC, Resende O, Nogueira BL, Botelho FM (2007) Modelagem matemática do equilíbrio higroscópico dos grãos de arroz em casca obtidos pelos métodos estático e dinâmico. *Revista Brasileira de Armazenamento*. 32:152-160.

Krug RR, Hunter WG, Grieger RA (1976) Enthalpy-entropy compensation: 1 - some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. *Journal of Physical Chemistry*. 80:2335-2341.

Krug RR, Hunter WG, Grieger RA (1976) Enthalpy-entropy compensation: 2 - separation of the chemical from the statistical effect. *Journal of Physical Chemistry*. 80:2341-2351.

Labuza TP, Kaauane A, Chen JY (1985) Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*. 50:385-391.

Maleki K, Karparvarfard SH, Farahnakv A, Ansari S, (2014) Thermodynamic properties of water sorption isotherms of grape seed. *International Agrophysics*. 28:63-71.

Mohapatra D, Rao PS (2005) A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*. 66:513-518.

Resende O, Corrêa PC, Goneli ALD, Ribeiro DM (2006) Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*. 26:626-631.

Rodvalho RS, Silva IL, Silva HWD, Rossetto CAV (2015) Isotermas de sorção dos grãos de pimenta bode. *Revista Agrotecnologia*. 6:80-101.

Silva HWD, Costa LM, Resende O, Oliveira DECD, Soares RS, Vale LSR (2015) Higroscopicidade das sementes de pimenta (*Capsicum chinense* L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 19:780-784.

- Silva HWD, Rodovalho RS (2016) Adsorption isotherms and vaporization latent heat of malagueta pepper seeds. *Científica*. 44:5-13.
- Silva HWD, Rodovalho RS, Silva IL (2018) Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption in 'Malagueta' pepper seeds. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 22:658-663.
- Smith, SE (1947) The sorption of water vapor by high polymers. *Journal of American Chemical Society*. 69: 646, 1947.
- Sogi DS, Shivhare US, Garg SK, Bawa AS (2003) Water sorption isotherm and drying characteristics of tomato seeds. *Biosystems Engineering*. 84:297-301.
- Sousa KD, Resende O, Carvalho BDS (2016) Determination of desorption isotherms, latent heat and isosteric heat of pequi diaspore. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 20:493-498.
- Thompson TL, Peart RM, Foster GH (1968) Mathematical simulation of corn drying - a new model. *Transactions of ASAE*. 11:582-586.
- Zeymer, JS, Corrêa PC, Oliveira GHHD, Baptestini FM, Freitas RCP (2017) Desorption isotherms of *Lactuca sativa* seeds. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 21:568-572
- Zeymer, JS, Corrêa PC, Oliveira GHHD, Baptestini FM, Faria IL (2018) Thermodynamic properties of sorption of rice in the husk. *Engenharia Agrícola*. 38: 369-375

Tabela 1 Atividade de água obtida pelas soluções salinas para as diferentes temperaturas

Sal	Temperatura (°C)		
	10	20	30
LiCl	0.111	0.117	0.111
MgCl <sub>2</sub>	-	0.334	0.321
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.570	0.546	0.525
NaCl	-	0.771	0.752
KCl	0.872	0.872	0.872
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.985	0.978	0.985

Fonte: Labuza et al. (1985)

Tabela 2. Modelos matemáticos utilizados na representação das isotermas de dessorção

Designação do modelo	Modelo	Nº	Referência
$X_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(a_w)]$	Chung Pfof	(1)	Chung & Pfof (1967)
$X_e = [\exp(a-b T) / -\ln(a_w)]^{1/c}$	Halsey Modificado	(2)	Boquet et al. (1978)
$X_e = \{ \ln(1-a_w) / [-a (T+b)] \}^{1/c}$	Henderson Modificado	(3)	Thompson et al. (1968)
$X_e = (a + b T) / [a_w / (1 - a_w)]^{1/c}$	Oswin Modificado	(4)	Chen & Morey, (1989)
$X_e = a - (b T) - c \ln(1 - a_w)$	Smith	(5)	Smith (1947)

Em que:  $X_e$  - Teor de água de equilíbrio, % b.s;  $a_w$  - Atividade de água, decimal; T- temperatura °C, a, b e c- Coeficientes que dependem do produto.



Tabela 3. Coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), distribuição dos resíduos (DR) e parâmetros para os modelos ajustados as isotermas de desorção da água em sementes de jiló nas temperaturas de 10, 20 e 30°C

Modelo	Parâmetros			R <sup>2</sup>	SE (Decimal)	P (%)	DR
	A	B	C				
1	80.5228*	0.1599*	-4.5095*	0.9201	3.5611	17.5801	T
2	9.8817*	0.0772*	3.4334*	0.9844	1.5721	9.5544	A
3	0.0004*	9.0480*	1.5775*	0.9158	3.6547	19.8624	T
4	18.7511*	-0.2931*	3.7745*	0.9810	1.7342	9.3929	A
5	16.9412*	0.4808*	7.5417*	0.9509	2.7906	12.2444	A

T- Distribuição Tendenciosa dos Resíduos, A- Distribuição aleatória dos Resíduos,  
\*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t

Tabela 4. Equações de regressão e coeficientes de determinação para a relação  $L L^{-1}$ , entalpia ( $\Delta H_{st}$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre d Gibbs ( $\Delta G$ ) de adsorção em função do teor de água de equilíbrio de sementes de jiló

Equação de regressão	R <sup>2</sup>
$L L^{-1} = 1 + 1.8014^* \exp(-0.0053^* X e^{1.9787^*})$	0.9979
$\Delta H_{st} = 6536.6932^* \exp(-0.2262^* X e) + 2454.400$	0.9808
$\Delta S = -0.5784^* + 18.8728^* \exp(-0.0936^* X e)$	0.9762
$\Delta G = (-11095.6986^* \ln(T) + 64249.8014^*) \exp(-0.1929^* X e)$	0.9875

\*\* Significativo pelo teste t (p < 0.05).

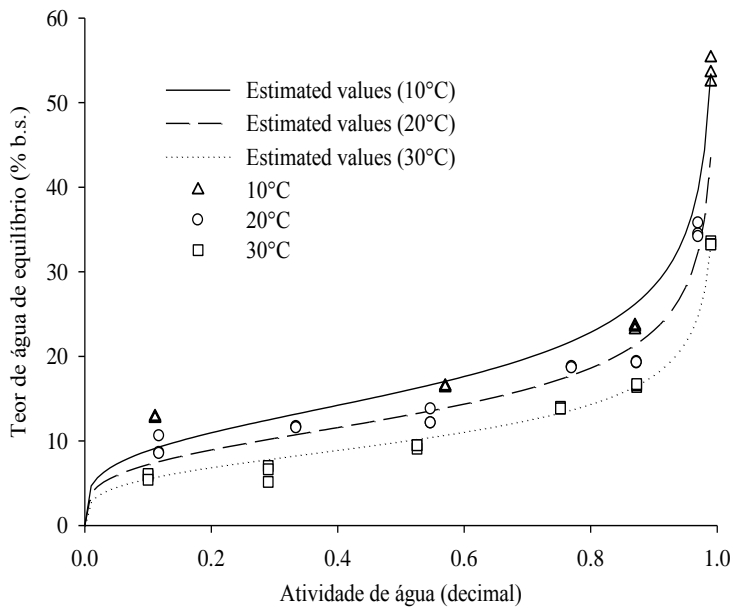


Figura 1. Valores experimentais de teor de água de equilíbrio e isotermas de dessecção estimadas pelo modelo de Oswin Modificado para as sementes de jiló

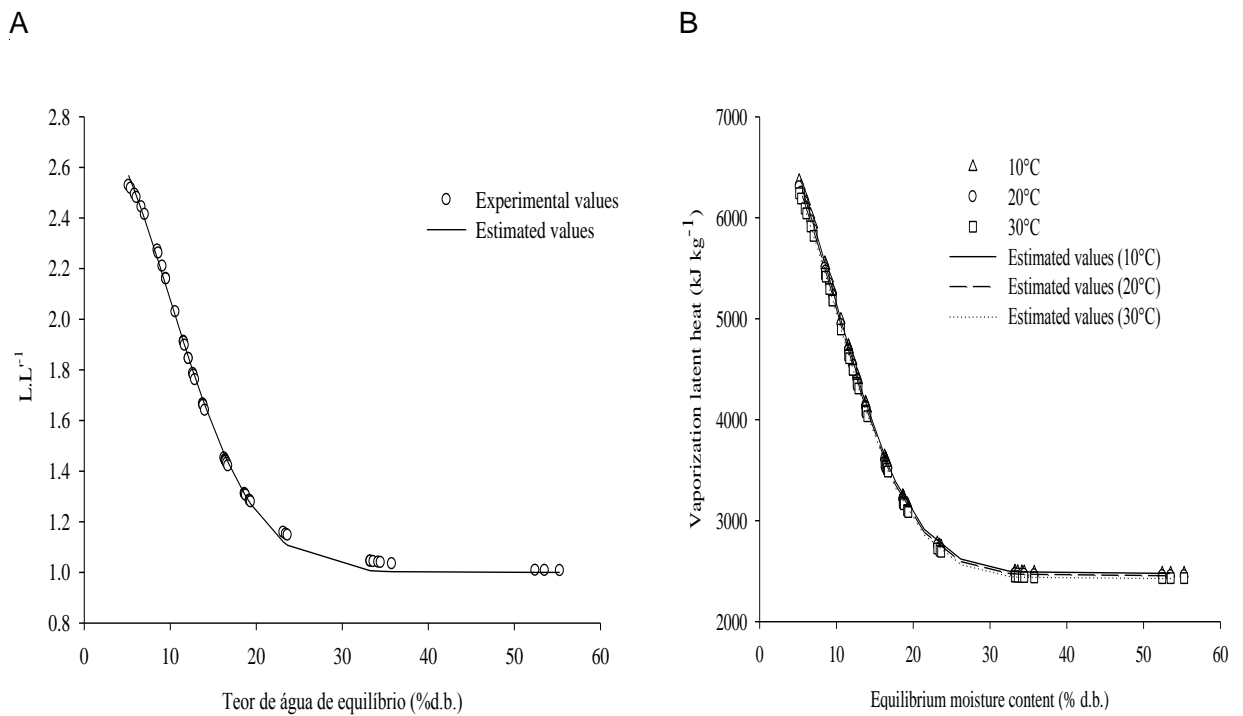
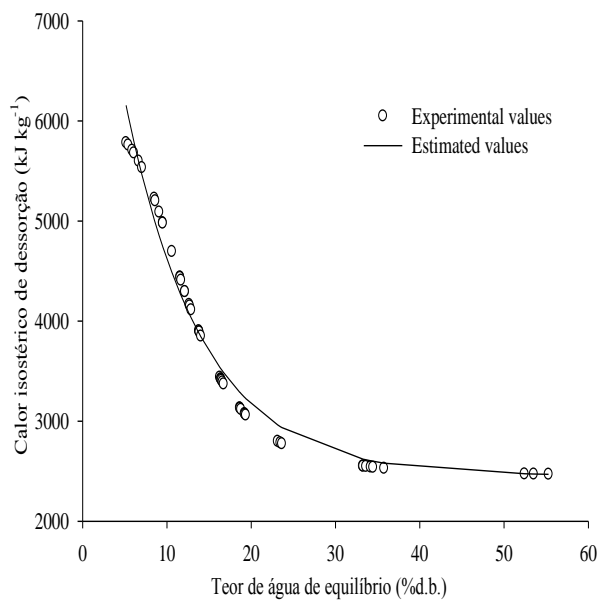


Figura 2. Relação  $L L^{-1}$  (A) e calor latente de vaporização de dessecção (B) em função do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló

A



B

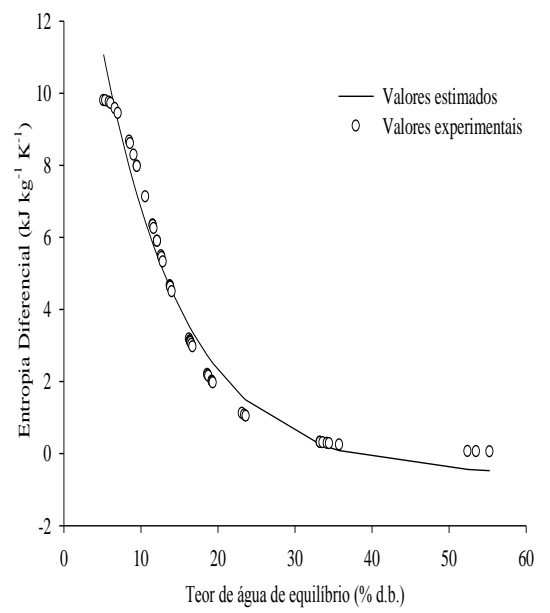
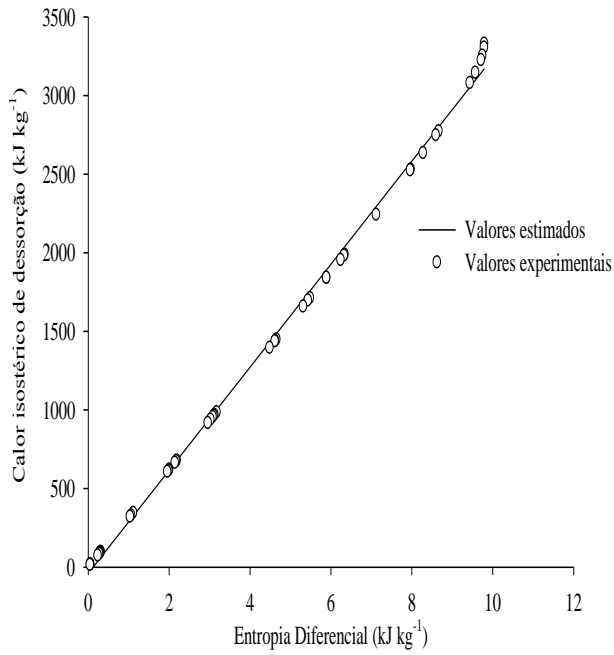


Figura 3. Calor isotérico de dessecção (a) e entropia diferencial (b) em função do teor de água de equilíbrio das sementes de jiló

A



B

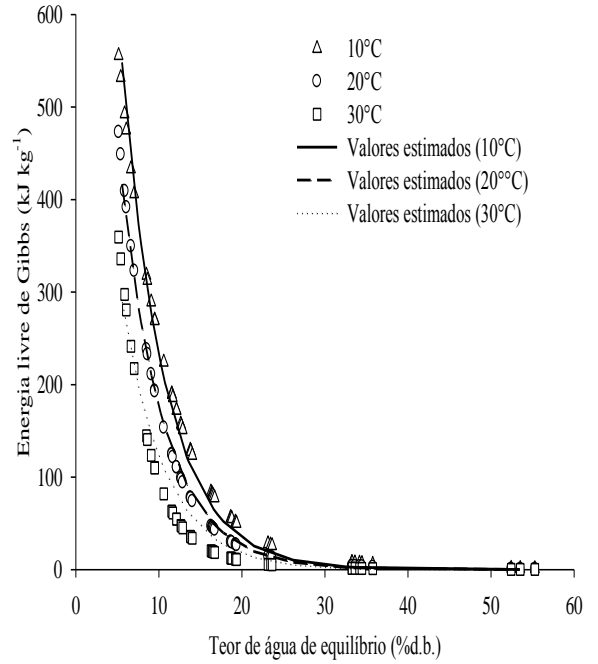


Figura 4. Relação linear entalpia-entropia para o processo de dessecção (a) e valores experimentais e estimados de energia livre de Gibbs em função da temperatura e teor de água de equilíbrio de sementes de jiló (b)