

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DAS SEMENTES DO PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas L*)

STUDY OF THE EQUILIBRIUM MOISTURE CONTENT ISOTHERMS OF *Jatropha curcas* SEEDS

Beatriz Autullo Ramos¹, Maurício Cordeiro Mancini¹, Marisa Fernandes Mendes¹
¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRJ-Seropédica-Brasil marisamf@ufrj.br

Resumo

O óleo do pinhão-manso é uma das promissoras matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel. Como a umidade presente na semente é uma importante variável, que influencia na quantidade de óleo extraído, o objetivo deste trabalho foi obter as isotermas de equilíbrio, realizar a modelagem matemática e validar o modelo selecionado. As isotermas foram obtidas através do medidor de atividade de água AquaLab 4TE, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. A análise estatística provou que somente a atividade de água apresentou influência significativa nos dados das isotermas. Entre os modelos matemáticos testados, o que melhor descreveu o comportamento higroscópico das isotermas foi o de Smith, para o qual todos os parâmetros foram significativos, apresentando o menor desvio relativo médio de 14,72%.

Palavras-chave: umidade, medidor de atividade de água, modelagem matemática.

1 Introdução

O pinhão-manso pertence à família das euforbiáceas, que é a mesma da mamona e da mandioca. É um arbusto rústico, resistente à praga e à estiagem. Pode ser cultivado em áreas de solos pouco férteis e de clima desfavorável à maioria das culturas tradicionais. Em razão disto, a distribuição geográfica da cultura é bastante vasta, com bom desenvolvimento tanto em regiões tropicais secas, como em zonas equatoriais úmidas, assim como em terrenos áridos e pedregosos, suportando longos períodos de secas (SATURNINO *et al.*, 2005). O seu cultivo predominante é na América Central e Sul, Sudeste Asiático, Índia e África (OPENSHAW, 2000).

Os frutos são como cápsulas e possuem, em seu interior, de uma a quatro sementes. A sua semente é tóxica a humanos e animais, possuindo cerca de 40 a 60% de óleo, dependendo da variedade; o albúmen, que é a semente sem a casca, contém o maior teor de óleo. O alto teor de óleo

e as características físico-químicas apontam o pinhão-mansão como uma das promissoras matérias-primas para a produção de biodiesel (KUMAR e SHARMA, 2008). Atualmente, está sendo bastante explorado comercialmente no Brasil, por produzir, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare/ano; levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos (NUNES, 2007).

As prensas são comumente utilizadas nas unidades de produção de biodiesel para a extração de óleo das sementes. Como estas não são descascadas, é necessária a secagem antes da prensagem. Estudos avaliaram que a molécula de água solvata o óleo, conseqüentemente, a mesma é preferencialmente extraída. Por isso, a umidade presente na semente é uma importante variável que influencia na quantidade de óleo extraída (SIRISOMBOOM & KITCHAIYA, 2009).

A água presente nos materiais está em forma de água ligada e água livre. Logo, este teor de água é expresso em termos de atividade de água, que corresponde à quantidade de água disponível para reações de degradação (FENNEMA, 2000).

O estudo da atividade de água pode ser feito através das isotermas de sorção. As isotermas de sorção são funções matemáticas que relacionam o teor de umidade à sua respectiva atividade de água, a uma dada temperatura. Estas são importantes na análise e controle de vários processos industriais como armazenamento e secagem. A relação depende de diversos fatores, tais como a estrutura física da superfície do material, composição química e afinidade com a água. Portanto, como cada material apresenta características distintas de sorção de umidade, é necessário determinar experimentalmente as curvas de sorção para cada tipo de produto (BRUNAUER *et al.*, 1938).

Um dos métodos de obtenção da isoterma, rápido e confiável, é o medidor de atividade de água. Esse tipo de equipamento utiliza uma câmara que contém um espelho. A amostra é colocada num recipiente que fica dentro da câmara. Aguarda-se um tempo até que o equilíbrio seja atingido. O espelho é resfriado e formam-se gotas de condensado na superfície do espelho. É medida a temperatura da superfície do espelho com um termopar. A atividade de água é calculada pela razão entre a pressão de vapor na temperatura do espelho e a pressão de vapor na temperatura da câmara. A temperatura da câmara é controlada por um método termoelétrico que dispensa o uso de um banho. Segundo Roa e Daza (1991), a precisão do aparelho é confiável, em muitos casos, até melhor do que a dos higrômetros eletrônicos. Além do tempo curto de medida, é necessária uma pequena quantidade de amostra e a manipulação do aparelho é fácil. O AquaLab 4TE é um equipamento preciso e indicado pelo F.D.A. (Food and Drug Administration) para a determinação da atividade de água em diversos materiais. A principal desvantagem é o alto custo do equipamento.

Há poucos estudos registrados na literatura abordando a secagem do pinhão-manso. As propriedades físicas e mecânicas pós-colheita dos frutos, sementes com e sem cascas foram estudadas por Sirisomboon et al. (2007). As propriedades físicas incluem teor de umidade, massa de 1000 unidades, força de ruptura, as dimensões como o diâmetro geométrico médio, esfericidade, densidade aparente, densidade, porosidade, área superficial, área de superfície específica e o coeficiente de atrito estático em várias superfícies e ângulo de repouso. As propriedades mecânicas foram força de ruptura, deformação no ponto de ruptura, taxa de deformação no ponto de ruptura, dureza e energia utilizada para a ruptura (resistência). A casca do fruto possui um teor muito alto de umidade em comparação com casca da amêndoa e a amêndoa. O fruto contém 77,03% de umidade em base úmida, a casca do fruto 88,95%, a casca da semente 51,87% e a amêndoa contém 34,09%. Os valores de esfericidade indicaram que a forma dos frutos (0,95) está mais próxima a uma esfera em comparação com a semente com casca (0,64) e com a amêndoa (0,68), ambas, aproximam-se de uma elipse. A densidade aparente dos frutos, semente com casca e amêndoas foram 0,47, 0,45 e 0,42 g/cm³, as densidades verdadeiras correspondentes foram de 0,95, 1,04 e 1,02 g/cm³, e as porosidades correspondentes foram de 50,53%, 56,73% e 58,82%, respectivamente. A área superficial dos frutos foi maior do que as da semente com casca e da amêndoa, em 5,88% e 10,24%, respectivamente. A força de ruptura, dureza e resistência dos frutos, das sementes com casca e das amêndoas foram 135,39, 146,63 e 67,72 N, 30,58, 69,98 e 38,52 N/mm e 300,88, 124,44 e 51,61 N/mm, respectivamente.

Sirisomboon e Kitchaiya (2009) analisaram as propriedades físicas dos grãos do pinhão-manso sem casca (amêndoa), após o tratamento térmico. Os tratamentos incluíram secagem em três diferentes temperaturas 40, 60, e 80 °C e cozimento com vapor. As características de secagem estudadas incluem a relação do teor de umidade, da razão de umidade e da taxa de secagem com o tempo. Realizaram a modelagem matemática para os dados de cinética, e o melhor ajuste foi obtido pelo modelo logarítmico.

Após a secagem a amêndoa continha 3,78, 4,01 e 2,82% de umidade em base úmida, a 40, 60 e 80 °C, respectivamente. O valor da esfericidade das amêndoas secas foi de 0,65-0,66 e de 0,53 após cozidas no vapor. Os valores da densidade aparente das amêndoas secas e tratadas no vapor foram de 403-513 e 509 kg m⁻³, da densidade verdadeira foram 951-971 e 1082 kg m⁻³, da porosidade foram 46,00-59,31 e 52,86%, e da área superficial específica foram 177-241 e 154 m²m⁻³, respectivamente. O coeficiente de atrito estático e o ângulo de repouso das amêndoas tratadas no vapor foram as mais elevadas por causa da sua esfericidade, da superfície mais viscosa e da textura macia.

A secagem a 80 °C resultou no rendimento mais elevado de óleo, 47,06% e o valor mais alto de ácido. A secagem a 40 °C resultou no rendimento de óleo mais baixo, 36,83%, mas o índice de

acidez menor. O rendimento de óleo da amêndoa cozida foi mais baixo (18,13%). A temperatura de secagem teve um efeito menor sobre a viscosidade e o teor de cinzas, porém um efeito significativo sobre o teor de ácidos graxos livres e do valor de acidez. A viscosidade do óleo foi 33,91-34,53 cSt a 40 °C. Desta forma os autores concluíram que o pré-tratamento, especialmente o térmico, antes da extração do óleo afeta a produção de óleo e qualidade do óleo.

No trabalho de Lim e Lee (2011), sementes de pinhão-mansão foram submetidas à pré-tratamentos, como retirada da casca, peneiramento, secagem e tratamento térmico em cinco temperaturas diferentes (45-105 °C) e duas durações diferentes (12 e 24 h). Analisaram a influência desses pré-tratamentos na quantidade de umidade removida, no rendimento de extração de óleo e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos em processos realizados em uma ou duas etapas. O processo em duas etapas consiste na extração com Soxhlet, utilizando n-hexano como solvente seguida da transesterificação, utilizando o metanol e catalisador ácido. O procedimento em uma única etapa consiste na extração do óleo e transesterificação em meio supercrítico, utilizando o metanol para a reação e n-hexano como co-solvente.

O maior rendimento de extração e conversão para os processos em duas e em uma etapa foram 66,82% p/p, 114,87% p/p e 68,50% p/p, 128,78% p/p, respectivamente. A extração supercrítica e transesterificação em uma única etapa foi o procedimento que resultou em um rendimento maior de extração e de ésteres metílicos de ácidos graxos para a produção de biodiesel.

Os autores concluíram que o conteúdo de umidade tem um papel significativo na extração do óleo das sementes de pinhão-mansão, principalmente, em temperaturas de secagem mais baixas. Apesar do fato que, em maiores temperaturas o teor de umidade removida foi maior, os rendimentos de extração e de formação de ésteres metílicos de ácidos graxos diminuíram significativamente, devido à possibilidade de alterações na superfície da biomassa a partir do tratamento em elevadas temperaturas. Outro fato observado pelos autores foi que, os rendimentos de extração de óleo e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos não eram diretamente proporcionais em alguns casos, especialmente em elevadas temperaturas de secagem. O rendimento de extração pode aumentar devido à maior quantidade de lipídios extraídos, mas a quantidade total de ácidos graxos pode permanecer a mesma e vice-versa.

Kartika *et al.* (2012) estudaram o comportamento higroscópico das sementes de pinhão-mansão, desenvolveram um modelo de correlação do teor de umidade de equilíbrio como uma função da atividade de água e o teor de ácidos graxos livres como uma função do teor de umidade de equilíbrio. Para isto, utilizaram sementes frescas e secas de duas variedades, obtiveram as isotermas de sorção através do método gravimétrico estático, com soluções salinas saturadas de ZnCl₂, NaOH, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, NaBr, NaCl, (NH₄)₂SO₄, KNO₃ e K₂SO₄, nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

O teor de umidade de equilíbrio aumentou com o aumento da atividade de água e com a diminuição da temperatura, tanto na adsorção como na dessorção. A atividade de água teve efeito significativo no teor de umidade de equilíbrio, ao contrário da temperatura. O teor de ácidos graxos livres de sementes foi constante em baixa atividade de água ($a_w < 0,8$), porém foi elevado à maior atividade de água.

Os modelos de BET, GAB, Harkins-Jura, Halsey e de Henderson foram utilizados para prever a quantidade de umidade adsorvida ou dessorvida. Os modelos de Halsey, BET e GAB foram os mais eficientes para a adsorção para ambas as variedades Lampung e Bantam, à temperatura de 20 e 30 °C. Para a dessorção, os modelos de GAB e Harkins-Jura foram os mais adequados para a variedade de Lampung à temperatura de 20 °C, enquanto que para a variedade Bantam os modelos de GAB e Henderson foram os melhores. Na temperatura de 30 °C, o modelo de GAB foi o mais apropriado para ambas as variedades. Os modelos de Henderson, Oswin, Smith e GAB foram os modelos mais adequados para a adsorção das duas variedades, à temperatura de 40 °C. Para dessorção, os modelos de Henderson e GAB foram os mais adequados.

Os modelos de BET, GAB, Harkins-Jura e Halsey correspondem a modelos de adsorção em multicamadas. Estes indicaram que a adsorção de água provavelmente, aconteça em multicamadas. Os dados de sorção que obtiveram o melhor ajuste pelo modelo de Harkins-Jura, indicaram que a isoterma tem as características de uma isoterma tipo II (curva em forma sigmoidal).

Nos modelos de BET e GAB, o teor de umidade em monocamada é considerado como a capacidade de sorção do adsorvente, também define o teor de umidade mais seguro para o armazenamento. Abaixo do valor da monocamada, há perda de qualidade. Nesta pesquisa, na faixa de temperatura de 20-40 °C, o teor de umidade da monocamada das variedades de Lampung e Banten, foi 2,05-4,48% (base seca) e 1,83-4,74% (base seca), respectivamente. O teor de umidade de equilíbrio ideal para o armazenamento é o correspondente da atividade de 0,7, desta forma evita-se qualquer deterioração. Nas temperaturas de armazenamento de 30 e 40 °C, o teor de umidade inicial das sementes de pinhão-mansão deve ser inferior a 3,3%. A secagem das sementes do pinhão-mansão até teores de umidade menores que 5%, é eficaz para inativa a enzima responsável pela hidrólise dos triglicérides. Este teor de umidade é muito importante no armazenamento das sementes, devido ao elevado teor de óleo contido nelas, o qual é susceptível a reações de hidrólise.

Entretanto, o conhecimento técnico científico acerca da semente do pinhão-mansão ainda é muito limitado, por isso há necessidade de pesquisas e investimentos para que a produção do biodiesel possa ser mais rentável.

Portanto, neste trabalho objetivou-se obter as isotermas de equilíbrio, através do medidor de atividade de água, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, e selecionar o modelo matemático que melhor descreve o comportamento higroscópico das mesmas.

2 Material e Métodos

Material

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados DEQ/IT/UFRRJ, onde vários experimentos de secagem de grãos já foram realizados pelo grupo de pesquisa.

As sementes de pinhão-manso foram doadas pela NNE Minas Agroflorestal, com umidade inicial, em torno, de 10% em base seca. Para o levantamento das isotermas utilizou-se um medidor de atividade de água AquaLab 4TE.

Para a realização dos experimentos foi necessário umidificar as sementes, através de imersão em água, durante 24 horas, devido a sua umidade muito baixa. A seguir, as sementes foram levadas a um secador convectivo, três amostras foram retiradas (cada uma contendo três sementes), no intervalo de 1 hora até atingir o tempo de 5 horas de secagem. Desta forma foi possível obter amostras com diversos teores de umidade.

Procedimento experimental

Após a preparação das amostras, estas foram levadas ao medidor de atividade de água, até a leitura de três valores, de atividade de água para cada triplicata, dentro da faixa de precisão do equipamento ($\pm 0,003$). O valor de atividade de água calculado de cada triplicata foi a média dos três valores medidos. As medidas demoravam, aproximadamente, 3 a 15 minutos para serem determinadas pelo equipamento, dependendo do teor de umidade, sendo mais rápido para as sementes com maiores teores de umidade.

Foram medidas isotermas nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, devido à faixa de temperatura possível de se atingir nesse equipamento (10-50 °C). Para a determinação do valor de massa seca de semente, as amostras foram levadas à estufa durante 48 horas à temperatura de 110 °C, viabilizando o cálculo da umidade de equilíbrio segundo a Equação 1:

$$Y_{se} = \frac{M_{su} - M_{ss}}{M_{ss}} \quad (1)$$

onde Y_{se} é a umidade de equilíbrio, M_{su} é a massa de sólido úmido e M_{ss} é a massa de sólido seco.

Modelagem matemática das isotermas de equilíbrio

Foram utilizados cinco modelos matemáticos para ajustar os dados experimentais das isotermas de sorção. Esses modelos foram selecionados de acordo com a revisão da literatura, baseada em experimentos que utilizaram grãos de diferentes materiais, como os realizados por Kartika et al. (2012), Valente et al. (2011), Thys et al. (2010), Togrul e Arslan (2006), Martins (2000) e Lopez et al. (1995). Os modelos utilizados nesta discriminação são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas

Modelos	Equações
Smith (SMITH, 1947)	$Y_{se} = A - B \ln(1 - a_w)$
Oswin (OSWIN, 1946)	$Y_{se} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$
Jaafar (JAAFAR & MICHALOWSKI, 1990)	$Y_{se} = \frac{A a_w}{(1 - B a_w)(1 + C a_w)}$
Benedetti (BENEDETTI & JORGE, 1987)	$Y_{se} = A a_w + B a_w^2 + C a_w^3$
Halsey (HALSEY, 1948)	$Y_{se} = \left(\frac{-A}{\ln a_w} \right)^{\frac{1}{B}}$

Em todos os modelos Y_{se} é a umidade de equilíbrio, a_w a atividade de água e os demais são parâmetros do modelo.

A estimação dos parâmetros dos modelos foi realizada pelo método Levenberg-Marquardt, com critério de convergência de 10^{-6} . Os parâmetros usados para avaliar os melhores ajustes foram os valores do coeficiente de correlação (R^2), o desvio relativo médio (DR_M), que é calculado de acordo com a Equação 2, e o gráfico dos resíduos, os quais são calculados de acordo com a Equação 3:

$$DV_M = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_{se_i} - Y_{se_{p,i}}|}{Y_{se_i}} \quad (2)$$

$$resíduo = Y_{se_i} - Y_{se_{p,i}} \quad (3)$$

onde N é o número total de observações, Y_{se_i} é a i-ésima observação e $Y_{se_{p,i}}$ é o valor predito pelo modelo correspondente a i-ésima observação.

3 Resultados e Discussão

Para ajustar os dados experimentais, foram expurgados os valores de umidade de equilíbrio maiores que 0,5 % (base seca). Estes mesmos dados foram utilizados para validar o modelo.

Utilizou-se um modelo (Equação 4) de segunda ordem para ajustar as respostas experimentais. Para isto foi necessário tornar os valores da temperatura e de atividade de água adimensionais, apresentados na Tabela 2 (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$Y_{se} = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_{12} x_1 x_2 + A_{11} x_1^2 + A_{22} x_2^2 \quad (4)$$

onde x_1 é a temperatura adimensional, x_2 é a atividade de água adimensional, e os demais são coeficientes.

Tabela 2 – Dados experimentais e seus respectivos valores adimensionais

T (°C)	a_w	x_1	x_2	Y_{se} (bs)
30	0,0789	-1,0000	-1,0000	0,0153
30	0,0892	-1,0000	-0,9773	0,0189
30	0,0896	-1,0000	-0,9765	0,0254
30	0,1434	-1,0000	-0,8586	0,0306
30	0,1530	-1,0000	-0,8377	0,0404
30	0,1812	-1,0000	-0,7758	0,0364
30	0,5981	-1,0000	0,1369	0,0796
30	0,6382	-1,0000	0,2248	0,0836
30	0,6491	-1,0000	0,2488	0,0857
30	0,8021	-1,0000	0,5837	0,1503
30	0,8708	-1,0000	0,7342	0,1899
30	0,9769	-1,0000	0,9664	0,2973
30	0,2141	-1,0000	-0,7039	0,0382
30	0,2188	-1,0000	-0,6935	0,0494
30	0,2228	-1,0000	-0,6849	0,0493
40	0,5496	0,0000	0,0307	0,0741
40	0,5496	0,0000	0,0307	0,0658
40	0,6025	0,0000	0,1467	0,0848
40	0,6882	0,0000	0,3344	0,1014
40	0,6944	0,0000	0,3479	0,0833
40	0,7317	0,0000	0,4296	0,1126
40	0,8907	0,0000	0,7777	0,1738
40	0,9192	0,0000	0,8402	0,2105
40	0,9883	0,0000	0,9915	0,3873
40	0,9901	0,0000	0,9953	0,3800
40	0,9922	0,0000	1,0000	0,4194
40	0,1714	0,0000	-0,7974	0,0320
40	0,2316	0,0000	-0,6655	0,0410
40	0,2448	0,0000	-0,6367	0,0430
40	0,4271	0,0000	-0,2375	0,0710
50	0,4305	1,0000	-0,2301	0,0607
50	0,4521	1,0000	-0,1828	0,0773
50	0,6527	1,0000	0,2566	0,0708
50	0,6653	1,0000	0,2842	0,0755
50	0,6693	1,0000	0,2930	0,0858
50	0,7085	1,0000	0,3788	0,1068
50	0,7086	1,0000	0,3789	0,0945
50	0,7295	1,0000	0,4247	0,0927
50	0,8906	1,0000	0,7775	0,1596
50	0,9034	1,0000	0,8055	0,1752
50	0,9865	1,0000	0,9875	0,2877
50	0,9881	1,0000	0,9910	0,3429

O cálculo da ANOVA provou que somente a atividade de água possui influência significativa enquanto a temperatura não e isto pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da ANOVA

Fatores	Coefficientes	DP	Teste t	p-Valor
Média	0,0582	0,0119	4,90	0,0000
Temperatura (L)	0,0047	0,0097	0,49	0,6275
Atividade de água (L)	0,1156	0,0123	9,36	0,0000
Temperatura X Atividade de água	-0,0247	0,0172	-1,44	0,1590
Temperatura (Q)	-0,0190	0,0126	-1,51	0,1389
Atividade de água (Q)	0,1584	0,0203	7,80	0,0000

É possível observar que, de acordo com o p-valor, da temperatura linear, temperatura quadrada e dos fatores cruzados, todos estão acima de 0,05. A variável temperatura não é significativa para os dados das isotermas em as temperaturas estudadas.

Na Figura 1 são apresentados os valores experimentais e a isoterma ajustada pelo modelo de Smith (SMITH, 1947). A isoterma do pinhão-mansó apresentou o formato sigmoide do tipo II, de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.* 1938).

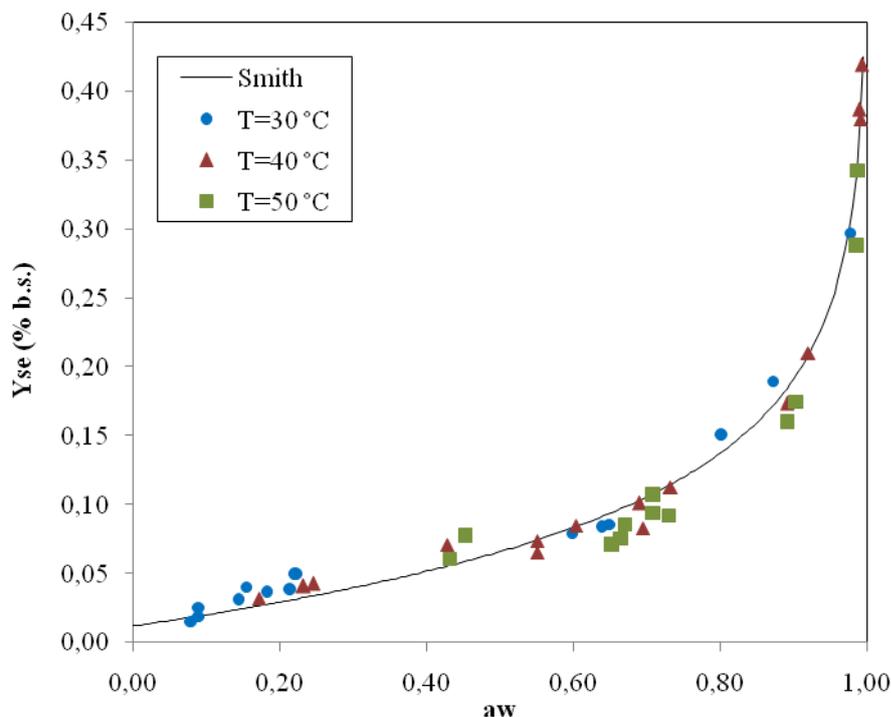


Figura 1 - Isoterma de equilíbrio da semente do pinhão-mansó em diferentes temperaturas ajustada pelo modelo de Smith (SMITH, 1947).

É possível observar que, quanto maior a atividade de água, maior a umidade de equilíbrio. Como não há influência da temperatura, tem-se apenas uma curva de sorção que é função apenas da atividade de água.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos para os dados obtidos para as sementes de pinhão-mansó. Através desta, observa-se que, dentre os modelos avaliados, os que melhor descreveram os dados de umidade da semente do pinhão-mansó foram o de Smith e o modelo de Jaafar, pois apresentaram valores de desvio relativo médio de 14,72 e 13,40%,

respectivamente, e coeficientes de determinação de 98,23 e 98,18%, respectivamente. O contrário ocorreu com os modelos de Halsey e Benedetti, que não ajustaram os dados das isotermas satisfatoriamente.

Tabela 4 – Parâmetros estimados para os modelos de isoterma de equilíbrio do pinhão-manso.

Modelos	Parâmetros	R ² (%)	DR _M (%)
Smith	A = 0,0121 B = 0,0780	98,23	14,72
Oswin	A = 0,0743 B = 0,3621	98,13	15,96
Jaafar	A ₁ = 1,5611 A ₂ = 0,9208 A ₃ = 46,0526	98,18	13,40
Benedetti	A ₀ = 0,4892 A ₁ = -1,3959 A ₂ = 1,2597	93,78	21,94
Halsey	A = 0,0009 B = 2,5424	96,92	25,75

De acordo com a Tabela 4 pode-se observar que, apesar de os demais modelos apresentaram desvios superiores ao de Smith, o comportamento dos resíduos apresentou-se aleatório, para todos os modelos.

Na Figura 2 é apresentado o gráfico dos resíduos para o ajuste feito pelo modelo de Smith (SMITH, 1947) para as sementes do pinhão-manso. É possível observar que o comportamento é aleatório, semelhante aos demais modelos, isso corrobora a seleção deste modelo como o que melhor ajustou os dados das isotermas.

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os valores da umidade de equilíbrio experimental *versus* umidade de equilíbrio predita pelos modelos de Smith e de Halsey. É possível observar que o modelo de Smith correlacionou melhor os dados experimentais que o modelo de Halsey.

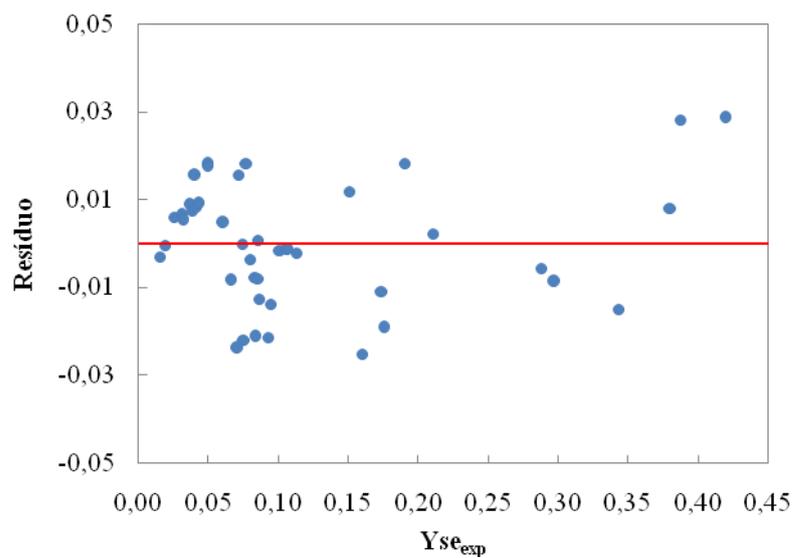


Figura 2 – Valores de resíduo versus umidade de equilíbrio experimental, para o modelo de Smith (SMITH, 1947)

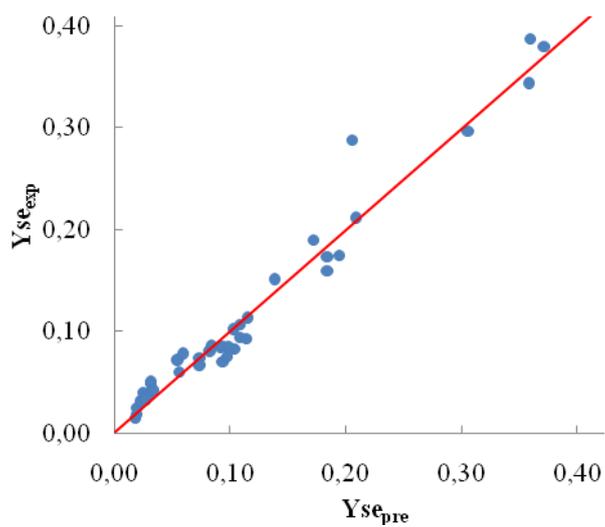


Figura 3 – Umidade de equilíbrio experimental versus umidade de equilíbrio predita, para o modelo de Smith

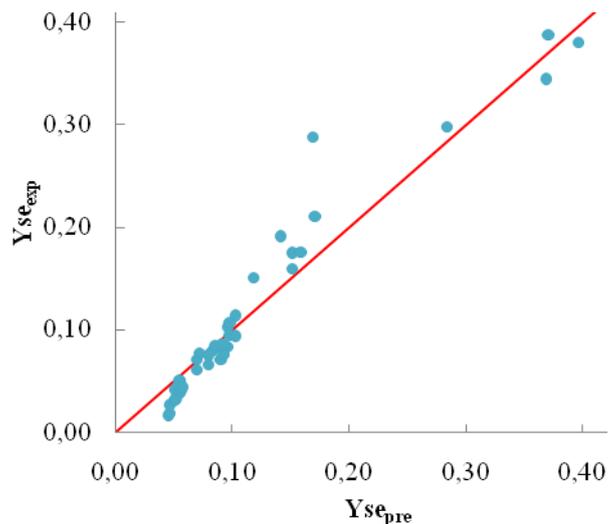


Figura 4 – Umidade de equilíbrio experimental versus umidade de equilíbrio predita, para o modelo de Halsey

4 Conclusões

De acordo com o que foi apresentado pode-se concluir que é necessário avaliar as isotermas de equilíbrio para as sementes do pinhão-mansão, para otimizar os processos de extração, secagem e estocagem.

Os resultados mostraram que a temperatura é uma variável que não tem influência significativa nos dados de equilíbrio, logo conclui-se que o processo de secagem da semente do pinhão-mansão pode ser realizado em temperaturas mais baixas, acarretando menor gasto energético para a indústria produtora de Biodiesel.

Através da análise dos resultados dos ajustes pelos cinco modelos utilizados, foi possível observar que o modelo de Smith foi o que melhor ajustou os dados das isotermas de equilíbrio da semente do pinhão-mansão, com coeficiente de determinação igual a 98,23% e desvio relativo médio igual a 14,72 %.

5 Agradecimentos

À CAPES, pela bolsa concedida e à FAPERJ, pelo suporte financeiro.

Abstract

Jatropha is an excellent raw material for biodiesel production. As the seed moisture is an important variable that affects the amount of oil extracted, the objective of this study was the determination of the equilibrium moisture content isotherms and its mathematical modeling. These isotherms were determined at 30, 40 and 50 °C using the water activity meter AquaLab 4TE. The ANOVA applied to data showed that only the water activity affected the equilibrium moisture content significantly. Among the models tested, the model, presented by Smith, fitted the experimental data more

appropriately. The statistical parameters of this model, determination coefficient, average relative deviation and graph of residues suggested a good adjustment.

Key words: humidity, water activity meter, mathematical modeling.

Referências

- BENEDETTI, B.C.; JORGE, J.T. Curvas de umidade de equilíbrio de vários grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 7, n. 2, p. 172-188, 1987.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multi molecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
- FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2ed. Zaragoza: Acribia, 2000.
- HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 931-937, 1948. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746689>
- JAAFAR, F.; MICHALOWSKI, S. Modified BET equation for sorption/desorption isotherms. **Drying Technology**, v. 8, n. 4, p. 811-827, 1990. <http://dx.doi.org/10.1080/07373939008959916>
- KARTIKA, A.; YULIANI, S.; KAILAKU, S. I.; RIGAL, L. Moisture sorption behaviour of jatropha seed (*Jatropha curcas*) as a source of vegetable oil for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 226-233, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.026>
- KUMAR, A.; SHARMA, S. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas L.*): A review. **Industrial Crops and Products**, v. 2, p. 1-10, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.001>
- LOPEZ, A.; PIQUE, M. T.; CLOP, M. The hygroscopic behaviour of the hazelnut. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 197-208, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00021-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(94)00021-Z)
- MARTINS, M. G. **Adaptação de um equipamento de secagem em camada delgada para determinação de isoterma de equilíbrio**. Seropédica, 2000. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- MESQUITA, J. R. **Transferência de massa em secadores de leitos fixo e fluidizado: Desenvolvimento de uma unidade experimental com aplicações didáticas em pesquisa**. Seropédica, 2002. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- NUNES, C.F. **Caracterização de frutos, sementes e plântulas e cultivo de embriões de pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. Lavras, 2007. 78p
- OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 1-15, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00019-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00019-2)
- OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III the isotherm. **Journal of Chemical Industry**, v. 65, p. 419-421, 1946. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5000651216>
- ROA, V.; DAZA, M. S. T. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 3, p. 208-213, 1991
- SATURNINO, H. M.; PACHECO, D.D.; KAKIDA, J.; TOMINAGA, N.; GONÇALVES, N.P. **Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*)**. Informe Agropecuário, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais I fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. Série escola piloto em engenharia química COPPE/UFRRJ. Rio de Janeiro: E-papers., 2007
- SIRISOMBOON, P.; KITCHAIYA, P. Physical properties of *Jatropha curcas L.* kernels after heat treatments. **Biosystems Engineering**, v. 102, p. 244-250, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.11.003>
- SMITH, S.E. The sorption of water vapour by high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 646, 1947. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01195a053>

THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 468–473, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.04.033>

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 252-264, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jspr.2006.06.006>

TSAMI, E.; MOROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruit. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 350-359, 1990. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1990.tb01092.x>

Submetido em 20 jun. 2013; Aceito para publicação em 14 abr. 2014.