

Adsorção de água em sementes de chia: modelagem e propriedades termodinâmicas

Water adsorption of chia seeds: modeling and thermodynamic properties

DOI: 10.34188/bjaerv5n3-023

Recebimento dos originais: 06/05/2022

Aceitação para publicação: 30/06/2022

Gabriel Henrique Horta de Oliveira

Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa

Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais –
Campus Manhuaçu

Endereço: Rodovia BR 116, km 589,8, Distrito de Realeza, Manhuaçu – MG, Brasil

E-mail: gabriel.oliveira@ifsudestemg.edu.br

Ana Paula Lelis Rodrigues de Oliveira

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais

Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais –
Campus Manhuaçu

Endereço: Rodovia BR 116, km 589,8, Distrito de Realeza, Manhuaçu – MG, Brasil

E-mail: ana.lelis@ifsudestemg.edu.br

Paulo Cesar Corrêa

Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidad Politécnica de Madrid

Instituição: Universidade Federal de Viçosa

Endereço: Departamento de Engenharia Agrícola, Campus Universitário, Viçosa – MG, Brasil

E-mail: copace@ufv.br

Fernanda Machado Baptestini

Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa

Instituição: Universidade Federal do Espírito Santo

Endereço: Departamento de Engenharia Rural, Alto Universitário, s/n Guararema, Alegre – ES,
Brasil

E-mail: fernanda.baptestini@ufes.br

Juliana Soares Zeymer

Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa

Instituição: Procer Agroateligença de Pós-Colheita

Endereço: Rua São Miguel do Oeste, Criciúma – SC, Brasil

E-mail: jujuszeymer@gmail.com

RESUMO

O conhecimento da interação entre a água e os componentes dos produtos agrícolas é de extrema importância para a resolução de problemas de processamento e conservação desses produtos. As isotermas de adsorção descrevem essa interação, fornecendo informações necessárias para o correto manuseio dos produtos ao longo do armazenamento e predição da energia requerida durante os diferentes processos pós-colheita. O objetivo do presente trabalho foi de obter as isotermas e os parâmetros termodinâmicos durante o processo de adsorção de água pelas sementes de chia (*Salvia hispanica* L.). Diferentes condições do ar foram utilizadas, sendo três temperaturas ($10, 20, 30 \pm 1$ °C) e quatro umidades relativas ($30, 50, 70, 90 \pm 2$ %), fornecidas com o uso de soluções salinas saturadas. Sementes de chia adquiridas comercialmente com teor de água inicial de 8 % (b.u.) foram utilizadas. Cinco modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio, por meio de regressão não linear pelo método Gauss-Newton. O teor de água de equilíbrio variou entre 5,78 e 18,18 % (b.s.). O modelo de Halsey Modificado foi o que melhor representou a higroscopicidade das sementes de chia, apresentando valores de 5,04 % e 0,72 % (b.s.) de erro médio relativo e o desvio padrão da estimativa, respectivamente, e distribuição aleatória dos resíduos. Os parâmetros termodinâmicos entropia e entalpia diferencial e energia livre de Gibbs para o processo de adsorção de água pelas sementes de chia variaram entre 0,40 a 5,43 kJ kg⁻¹ K⁻¹; -1466,27 a -2315,64 kJ kg⁻¹; -45,47 a -729,98 kJ kg⁻¹, respectivamente. A teoria da compensação entalpia-entropia é válida para o processo de adsorção de água pelas sementes de chia, sendo controlada entropicamente.

Palavras-chave: teor de água de equilíbrio, atividade de água, *Salvia hispanica* L.

ABSTRACT

Knowledge of interaction between water and the components of agricultural products is of great importance for resolution of problems of processing and conservation. Adsorption isotherms describes this interaction, supplying information required to the correct handling of the products throughout storage. This work had the objective to obtain adsorption isotherms of chia seeds (*Salvia hispanica* L.), employing the static-gravimetric method. Different air conditions were used, being three temperatures ($10, 20, 30 \pm 1$ °C) and four relative humidities ($30, 50, 70, 90 \pm 2$ %), using saturated salt solutions. Chia seeds acquired commercially with initial moisture content of 8 % (w.b.) were used. Five mathematical models were fitted to experimental data of equilibrium moisture content, by means of non-linear regression through Gauss-Newton method. Equilibrium moisture content varied between 5.78 and 18.18 % d.b. Modified Halsey model was the one that best represented hygroscopicity of chia seeds, presenting values of 5.04 % and 0.72 % (d.b.) of mean relative error and standard deviation of the estimate, respectively, and random residual distribution. Entropy, differential enthalpy, and Gibbs free energy regarding the water adsorption process of chia seeds varied between 0.40 and 5.43 kJ kg⁻¹ K⁻¹; -1466.27 and -2315.64 kJ kg⁻¹; -45.47 and -729.98 kJ kg⁻¹, respectively. The theory of enthalpy-entropy compensation is valid to the water adsorption process of chia seeds, being controlled by entropy.

Keywords: equilibrium moisture content, water activity, *Salvia hispanica* L.

1 INTRODUÇÃO

A chia (*Salvia hispanica* L.) apresenta potencial para ser utilizada na alimentação humana e animal. Correntemente, as sementes de chia são utilizadas como suplementos nutricionais na manufatura de barras de cereais, cereais matutinos e biscoitos, principalmente nos EUA, América Latina e Austrália, além de misturas em rações animais (BARRIENTOS; AGUIERRE; BORNEO, 2012). Ademais, as sementes de chia também são utilizadas na medicina, na formulação de tintas (IXTAINA; NOLASCO; TOMÁS, 2008).

Meineri e Peiretti (2007) estudaram a digestibilidade de rações para coelhos formuladas com três porcentagens de chia (0, 10 e 15 %), concluindo que a ração formulada com 10 % de chia foi a que apresentou a melhor digestibilidade. Um importante fator na prevenção de doenças, a atividade antioxidante, foi avaliada em sementes de chia por Alfredo et al. (2009), no qual apresentou valor acima de diversos cereais e similar ao vinho, café, chá e suco de laranja.

O consumo das sementes de chia foi recomendado devido ao seu alto valor nutricional, alto teor de óleo (25 a 35 %), proteína (17 a 24 %), fibras (18 a 22 %) e atividade antioxidante (PEIRETTI & GAI, 2009) quando comparados com produtos largamente utilizados como trigo, milho, arroz, aveia e cevada. Assim, o estudo dos procedimentos pós-colheita da chia possibilitará a correta exploração desta cultura em suas diferentes formas e usos.

Dentre os processos de pós-colheita de produtos agrícolas, destacam-se a secagem e o armazenamento do produto, em que visam à contínua oferta do mesmo no mercado, com qualidade. Para estas operações, é necessário o conhecimento das relações entre a temperatura e a umidade relativa do ar, no qual respondem às condições desejáveis de conservação do produto. Caso estas condições não sejam conhecidas, a probabilidade de incidência de microrganismos e insetos pode ser incrementada, resultando na perda da qualidade do produto ou sua inviabilização para consumo. As sementes de chia, assim como a maioria dos produtos agrícolas, por serem materiais porosos e higroscópicos, tem a capacidade dinâmica de ceder água para o meio ambiente ou de adsorvê-la, buscando sempre uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e o ar ambiente. O teor de água alcançado no equilíbrio, também chamado de equilíbrio higroscópico, é o teor de água no qual a pressão de vapor d'água no produto é igual à do ar que o envolve. O equilíbrio higroscópico alcançado pelo produto dependerá, basicamente, das condições de temperatura e umidade relativa do ar.

De modo a prever as mudanças de teor de água do produto de acordo com a temperatura e umidade relativa do ambiente, se faz necessária a elaboração das isotermas de sorção. Estas descrevem o equilíbrio entre o teor de água de equilíbrio e a umidade relativa que o circunda, em dada temperatura. As isotermas de sorção são únicas para cada produto agrícola e são importante

ferramenta para compreender a relação entre o produto e sua umidade e, consequentemente, resolver problemas de processamento e conservação dos produtos, bem como prever a energia necessária nestes processos.

A representação gráfica das isotermas pode ser realizada com modelos matemáticos. Existem mais de 200 modelos propostos na literatura para representar as isotermas dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos. A descrição das isotermas de sorção dos produtos agrícolas pode ser feita por mais de um modelo de equilíbrio higroscópico.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas também é importante fonte de informação para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida nesse processo, estudar as propriedades da água adsorvida e avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (OLIVEIRA et al., 2011).

Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre quando da interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção. A entropia pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, de acordo com Oliveira et al. (2011), a entropia caracteriza, ou define, o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto. Por sua vez, a energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto pela água, fornecendo um critério de avaliação da dessorção de água. Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio é a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa.

Considerando a importância do estudo do equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas e pelo fato de não haver trabalhos acerca deste tema em sementes de chia na literatura especializada, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de obter as isotermas de adsorção de sementes de chia (*Salvia hispanica* L.) utilizando-se de modelos matemáticos, bem como obter as propriedades termodinâmicas durante a sorção de água do produto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pós-Colheita, localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais, *Campus Manhuaçu*.

Matéria-prima

Foram utilizadas sementes de chia (*Salvia hispanica* L.), adquiridas de produtor da região de Manhuaçu-MG, com teor de água inicial de $7,91 \pm 0,06$ % (b.s.). As amostras foram armazenadas em sacos de polipropileno de baixa densidade e armazenadas em uma câmara climática tipo B.O.D. a 20 ± 1 °C, para a manutenção e uniformidade do teor de água do produto.

Para a verificação do teor de água de cada isoterma de adsorção, as amostras foram retiradas da câmara climática tipo B.O.D. e mantidas em condições ambientais, durante o período mínimo de duas horas, para que ocorresse o equilíbrio da temperatura da amostra com o ambiente. Para a determinação do teor de água, foi utilizado o método padrão de estufa (105 ± 3 °C, durante 24 h), de acordo com as Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 1992). As análises foram realizadas em triplicata.

Equilíbrio higroscópico

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico, foi utilizado o método estático, em que as sementes de chia foram depositadas no interior de dessecadores com soluções salinas saturadas que fornecem uma umidade relativa específica. Estes dessecadores foram armazenados em uma câmara B.O.D. para o controle da temperatura interna.

Três isotermas de adsorção foram obtidas, nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C. Para a elaboração de cada isoterma, cinco umidades relativas (10, 30, 50, 70 e 90 %) foram utilizadas. Assim, um total de 15 diferentes combinações foi aplicado. Para cada ponto das isotermas, a análise consistiu de cinco repetições.

Cada amostra foi composta por 30 g de produto que, durante o processo de adsorção, foram pesadas periodicamente até que a variação de seu teor de água, em três tempos consecutivos, fosse igual ou inferior a 0,1 %. Atingido o equilíbrio, o experimento para a condição de temperatura e umidade relativa foi finalizado.

Modelagem matemática

De modo a prever as isotermas de adsorção de sementes de chia, serão ajustados aos dados experimentais de teor de água de equilíbrio (U_e) modelos matemáticos normalmente utilizados na literatura especializada (Tabela 1).

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para prever as isotermas de adsorção.

Nome do modelo	Modelo	Número da equação
Oswin Modificado	$U_e = \frac{a + bT}{[(1 - UR)/UR]^{1/c}}$	(1)
Henderson Modificado	$U_e = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-a(T + b)} \right]^{1/c}$	(2)
Halsey Modificado	$U_e = \left[\frac{\exp(a - bT)}{-\ln UR} \right]^{1/c}$	(3)
Copace	$U_e = \exp(a - bT + cUR)$	(4)
Chung-Pfost	$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln UR]$	(5)

Em que: U_e é o teor de água de equilíbrio, % b.s.; UR é a umidade relativa do ar, decimal; T é a temperatura absoluta, K; a, b, c são coeficientes de ajuste dos modelos.

Propriedades termodinâmicas da adsorção de água

As propriedades termodinâmicas entropia (ΔS), entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e relação entalpia-entropia foram obtidas segundo metodologia descrita anteriormente (CORRÊA; OLIVEIRA; SANTOS, 2012). As equações para os cálculos dessas propriedades estão inseridas abaixo.

$$\ln a_w = \pm \left(\frac{\Delta H_{st}}{RT_k} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (6)$$

$$\Delta H = \Delta H_{st} - \Delta H_{vap} \quad (7)$$

$$\Delta G = \pm RT_k \ln(a_w) \quad (8)$$

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (9)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i} \right)} \quad (10)$$

Em que: a_w é a atividade de água, decimal; ΔH é o calor isostérico de sorção ou entalpia, kJ kg⁻¹; R é a constante universal dos gases, 0,462 kJ kg⁻¹ K⁻¹; ΔH_{vap} : calor latente de vaporização de água pura, kJ kg⁻¹; ΔH_{st} : calor isostérico integral de sorção, kJ kg⁻¹; ΔS : entropia diferencial de sorção, kJ kg⁻¹ K⁻¹; ΔG : energia livre de Gibbs, kJ kg⁻¹ mol⁻¹; T_B : temperatura isocinética, K; m: número de dados pares de entalpia e entropia; T_{hm} : temperatura harmônica média, K; e n: número de temperaturas utilizadas.

Os sinais “+” e “-” nas Equações 6 e 8 estão relacionados à direção da transferência de calor, que está associada com a espontaneidade do processo estudado. No presente trabalho, sinal positivo corresponde ao processo de adsorção.

Análise estatística

Os dados experimentais de equilíbrio higroscópico das sementes de chia foram submetidos à análise de regressão e seleção do modelo matemático que melhor representas as isotermas de adsorção de sementes de chia.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, foi realizada análise de regressão não-linear pelo método Gauss Newton, utilizando-se do software STATISTICA 8.0[®]. A escolha do melhor modelo foi baseada nos seguintes parâmetros estatísticos: o desvio padrão da estimativa (SE) (Equação 11), o erro médio relativo (MRE) (Equação 12), o coeficiente de determinação (R^2) e a análise de resíduos.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (11)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

Em que: SE é o desvio padrão da estimativa, decimal; Y é o valor estimado experimentalmente; $\hat{Y}$ é o valor calculado pelo modelo; GLR são os graus de liberdade do modelo; MRE é o erro médio relativo, %, e; n é o número de dados observados.

Segundo Mohapatra e Rao (2005), valores inferiores a 10 % de erro médio relativo indicam um bom ajuste para fins práticos. A capacidade de um modelo em descrever com fidelidade um determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do erro padrão da estimativa (SE) (DRAPER & SMITH, 1998). Os resíduos, que são a diferença entre os valores observados experimentalmente e os valores estimados pelos modelos, serão plotados em função dos valores estimados pelos modelos em análise. Um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero, não indicando tendenciosidade dos resultados. Se apresentar distribuição tendenciosa dos seus resíduos, o modelo será considerado como inadequado em representar o fenômeno em questão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isotermas de adsorção

Na Tabela 2 estão apresentados os coeficientes dos modelos ajustados aos dados observados do equilíbrio higroscópico das sementes de chia, obtido por adsorção, com seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão da estimativa (SE), do erro médio relativo (P) e análise de resíduos.

Tabela 2. Estimativas dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico de sementes de chia, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), desvio padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e análise de resíduos, para as temperaturas de 10, 20 e 30 °C

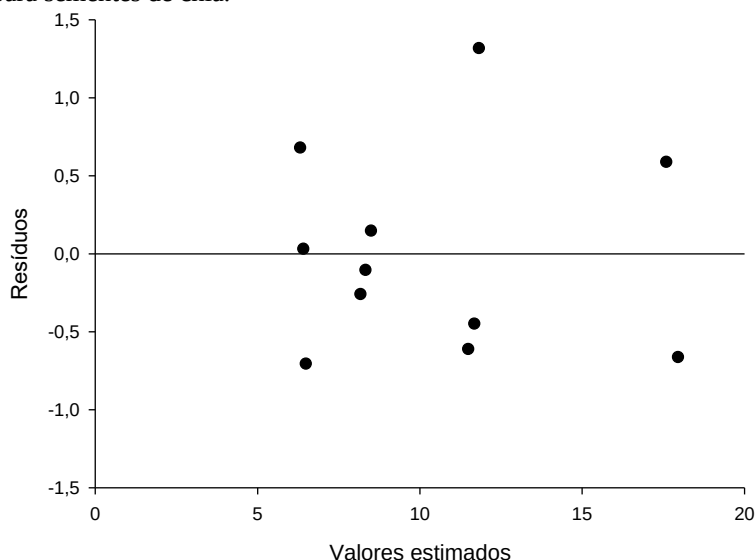
Modelos	Parâmetros de ajuste			MRE (%)	SE (% b.s.)	R^2 (%)	Resíduos
	a	b	c				
Oswin Modificado	7,6305*	0,0138*	2,7210*	5,59	0,76	97,45	Aleatório
Henderson Modificado	0,00	70473,94	1,58*	8,00	1,06	95,00	Tendencioso
Halsey Modificado	4,2462*	-0,0046*	2,2819*	5,04	0,72	97,68	Aleatório
Copace	1,0762*	-0,0006*	1,9305*	7,98	1,16	93,99	Aleatório
Chung-Pfost	58,01	4,76*	51910,73	7,23	0,99	95,60	Tendencioso

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste t.

Para a adequabilidade de certo modelo na descrição de um fenômeno, segundo Samapundo et al. (2007), valores inferiores a 10 % de erro médio relativo indicam bom ajuste para fins práticos. De acordo com Draper e Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do desvio padrão da estimativa. Considerou-se aceitável, neste trabalho, um desvio máximo da estimativa do modelo de 0,8 % (b.s.). Desta forma, de acordo com os dados da Tabela 2, verifica-se que, entre todos os modelos avaliados, o modelo Halsey Modificado foi o que teve as menores magnitudes de MRE, SE e significância dos parâmetros de ajuste.

De modo a assegurar que o modelo selecionado está apto a descrever o fenômeno, é indicado que seja realizada a análise dos resíduos. A Figura 1 mostra a distribuição dos resíduos apresentada pelo modelo Halsey Modificado na descrição do fenômeno de adsorção nas sementes de chia.

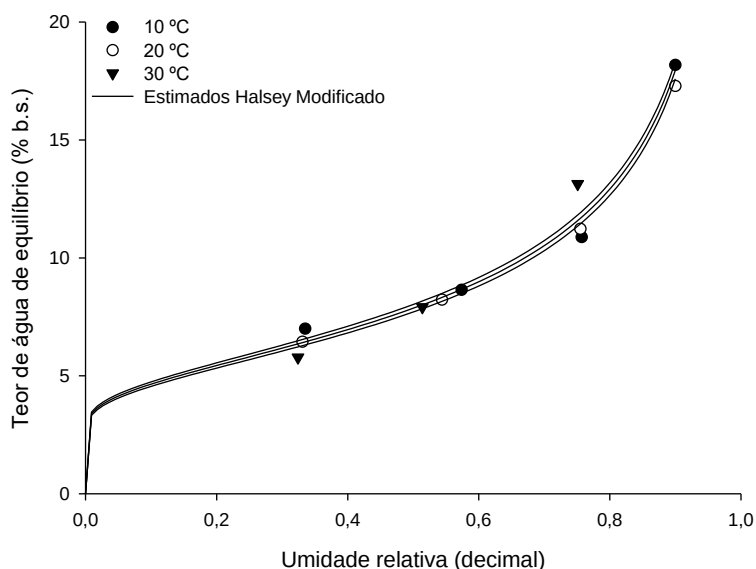
Figura 1. Comportamento da distribuição dos resíduos do modelo Halsey Modificado avaliado para obtenção das isotermas de adsorção para sementes de chia.



Nota-se, pela Figura 1, que o comportamento apresentado pelos resíduos do modelo Halsey Modificado na descrição dos teores de água de equilíbrio das sementes de chia, foram aleatórios. Dessa forma, em adição às menores magnitudes de MRE e SE, o modelo Halsey Modificado também não foi tendencioso nas suas estimativas, sendo esse o modelo recomendado para a estimativa dos teores de água de equilíbrio de sementes de chia. O modelo de Halsey Modificado também forneceu bons resultados para ensaios com feijão (RESENDE et al., 2006) e grãos de amendoim (CHEN & MOREY, 1989).

Na Figura 2 são apresentadas as médias dos dados observados do teor de água de equilíbrio das sementes de chia, obtidos por adsorção, bem como suas isotermas determinadas pelo modelo Halsey Modificado para as temperaturas de 10, 20 e 30 °C.

Figura 2. Valores observados e estimados, pelo modelo Halsey Modificado, do teor de água de equilíbrio das sementes de chia, obtidos por adsorção nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C.



Analisando as isotermas da Figura 2, pode-se verificar que não há influência significativa da temperatura na higroscopicidade nas amostras de sementes de chia. Este fato pode ser uma indicação que as características físicas das sementes, como por exemplo, tamanho, forma e relação superfície-volume, apresentam uma elevada correlação com o ganho de umidade ao longo do tempo.

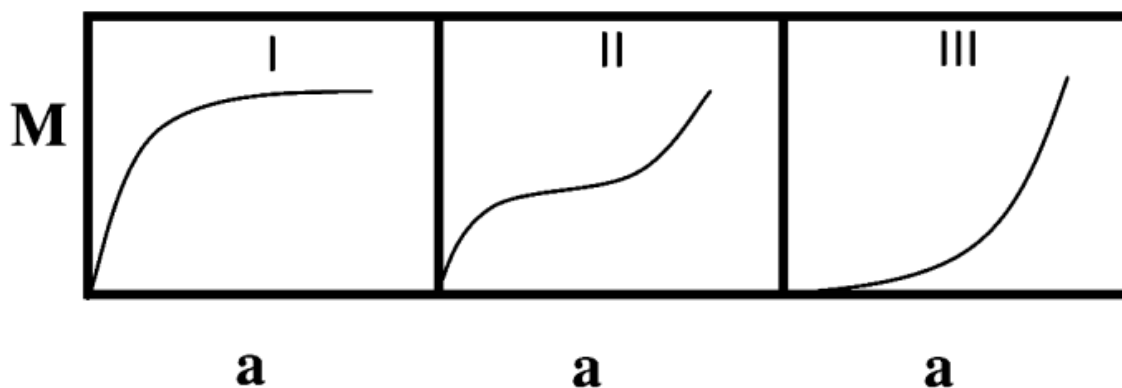
Para se obter um mesmo teor de água de equilíbrio aumentando-se a temperatura, deve-se, necessariamente, aumentar a umidade relativa de equilíbrio (ou atividade de água), ou, de forma semelhante, para uma dada umidade relativa constante, o teor de água de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura (Figura 2). Segundo Mohsenin (1986), ao passo que ocorre um incremento na temperatura, a vibração das moléculas sofre um aumento, elevando a distância entre estas, diminuindo assim a atração entre as moléculas, fazendo com que a quantidade de água sorvida mude

à medida que ocorre variação na temperatura a uma dada umidade relativa. Em trabalho posterior, Palipane e Driscoll (1992) indicaram que o aumento da temperatura acarreta em maiores níveis energéticos das moléculas de água, tornando-as termodinamicamente menos estáveis, facilitando a quebra da ligação entre a água e os locais de sorção, culminando na diminuição do teor de água do produto. De acordo com a Figura 2, as isotermas de adsorção de sementes de chia apresentaram em sua porção final, correspondente às atividades de água mais elevadas, um incremento pronunciado da curva.

Verifica-se que há boa correspondência entre os dados estimados pelo modelo Halsey Modificado e os dados observados experimentalmente. Entretanto, deve-se salientar que o referido modelo é exponencial, portanto não se observa inflexão da isoterma para a predição de teores de água quando a atividade de água tende a zero, sendo uma limitação desse modelo.

Brunauer (1945) classificou as isotermas de sorção baseado nas forças de van der Waals de gases não polares adsorvidos em vários substratos sólidos não porosos. O resultado desta classificação está apresentado na Figura 3.

Figura 3. Três tipos de isotermas de sorção demonstrando o teor de água adsorvente (M) versus a atividade de água (a). Fonte: Labuza e Altunakar (2007).

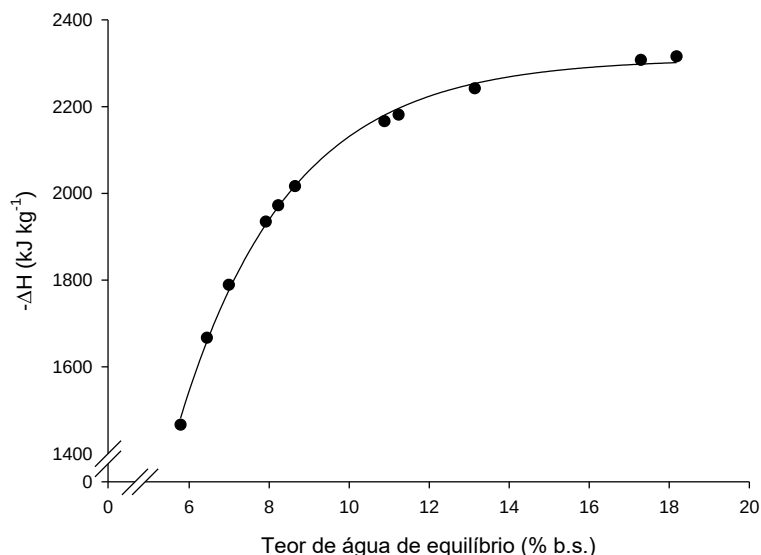


Analisando a Figura 3, pode-se concluir que as isotermas de adsorção de sementes de chia podem ser classificadas como do tipo III. De acordo com Labuza e Altunakar (2007), as isotermas do tipo III são alimentos compostos principalmente por componentes cristalinos, estado caracterizado por um arranjo regular tridimensional das moléculas baseados na orientação em que as mesmas se encontram. O ganho de umidade é baixo até cerca de 0,8 de a_w , tal como apresentado na Figura 2.

Propriedades termodinâmicas

Os valores observados e estimados de entalpia diferencial de adsorção, em função do teor de água de equilíbrio, para as amostras de sementes de chia estão apresentados na Figura 4.

Figura 4. Valores observados e estimados de entalpia diferencial de adsorção (ΔH) do processo de adsorção de água por sementes de chia.

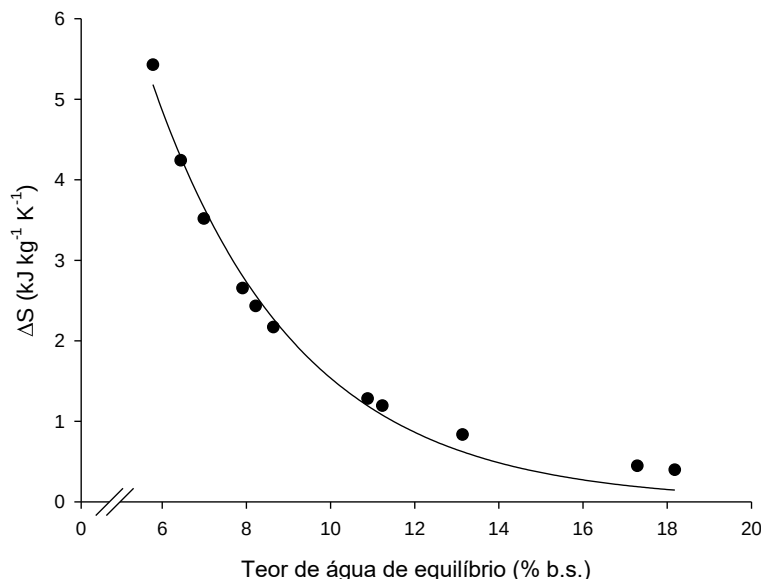


Pela Figura 4, nota-se que com o incremento de teor de água, os valores de entalpia diferencial de adsorção tendem a se aproximar ao valor do calor latente da água pura (2442,45 kJ kg⁻¹), indicando que o número de ligações entre as moléculas de água e os sítios ativos do produto se encontra próximo de seu máximo (saturação). Este incremento é explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície sorvente (sementes de chia), em que no início da sorção (baixos teores de água), há sítios polares de sorção altamente ativos com elevada energia de interação na superfície sorvente, que por sua vez são cobertos com moléculas de água, formando uma camada monomolecular (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2004). À medida que as moléculas de água se ligam quimicamente aos sítios de sorção altamente ativos, a sorção passa a ocorrer em locais menos ativos (elevados teores de água), com menos energia de interação e, consequentemente, menor entalpia diferencial de sorção (WANG & BRENNAN, 1991).

Observa-se que com a redução do teor de água de equilíbrio, há um incremento da energia liberada pela sorção da água no produto (Figura 4). Viganó et al. (2012) relataram que maiores valores de entalpia diferencial de sorção é interpretada por maiores interações energéticas e heterogeneidade de moléculas de água, indicando que estes produtos são mais afetados por mudanças na umidade relativa.

Os valores observados e estimados de entropia diferencial de adsorção, em função do teor de água de equilíbrio, para as amostras de sementes de chia estão apresentados na Figura 5.

Figura 5. Valores observados e estimados de entropia diferencial de adsorção (ΔS) do processo de adsorção de água por sementes de chia.



Observa-se na Figura 5 que a entropia diferencial de adsorção teve uma variação contrária à entalpia diferencial de adsorção em relação à variação do teor de água, ou seja, ao passo que se incrementa o teor de água de equilíbrio, há uma redução da entropia diferencial. De acordo com Rizvi (2005), há dois comportamentos opostos de entropia diferencial em alimentos para o processo de adsorção: perda de entropia devido à localização da água e um aumento de entropia devido à formação de solução, como por exemplo, solubilização do alimento e expansão do produto.

A entropia diferencial é proporcional ao número de locais disponíveis para a adsorção de água no café, sendo que esta propriedade descreve o grau de desordem e movimentação aleatória de moléculas de água no sorvente (GONELI et al., 2013). Para teores de água elevados, a matéria seca do produto já não exerce tanta influência na sorção de água como acontece quando o produto está mais seco, pois seus sítios ativos tendem a saturar (BOTELHO, 2012). Nessa condição, a entropia diferencial tendeu, como esperado, a atingir magnitudes observadas para a água pura ($\Delta S = 0$).

As equações ajustadas de entalpia e entropia diferencial de adsorção, em função do teor de água no equilíbrio das sementes de chia, com seus coeficientes de determinação, estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Equações de regressão ajustadas aos valores experimentais de entalpia diferencial de adsorção (ΔH) e entropia diferencial de adsorção (ΔS) das sementes de chia, em função do teor de água (U_e), com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2 , %)

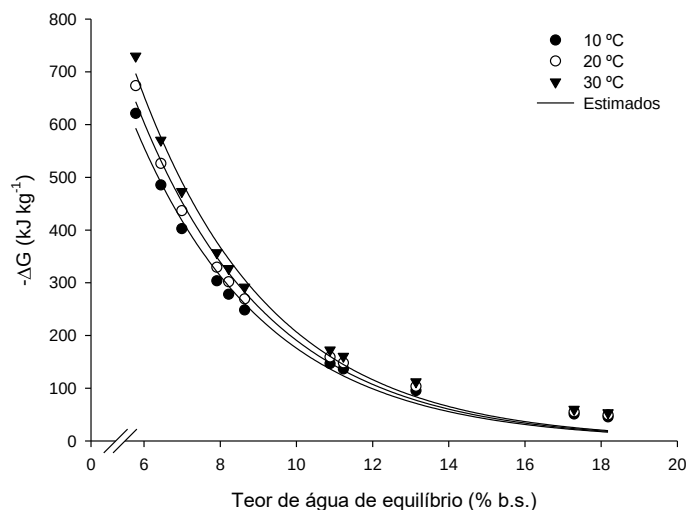
Equações de regressão	R^2 (%)
$\Delta H = 4448,3892^{**} - 6759,2035^{**}\{1 - \exp(-0,3629^{**}U_e)\}$	99,78
$\Delta S = 27,3965^{**}\exp(-0,2881^{**}U_e)$	98,62

^{**} p -valor < 0,0001 (probabilidade da hipótese nula ser verdadeira)

Nota-se, na Tabela 3, que as equações que relacionam a entalpia e entropia diferencial de adsorção com o teor de água apresentaram valores satisfatórios para o coeficiente de determinação ($\geq 98,62$), indicando que houve boa correspondência entre os dados observados e estimados pelas equações propostas. Observa-se ainda que os modelos se mostraram adequados para descrever o processo de adsorção de água por sementes de chia, apresentando p -valor para todos os coeficientes menores que 0,0001 (probabilidade da hipótese de nulidade ser verdadeira), indicando um bom comportamento desse modelo aos dados experimentais (RESIO; AGUERRE; SUAREZ, 2006).

Os valores observados e estimados de energia livre de Gibbs, em função do teor de água de equilíbrio, para as amostras de sementes de chia estão apresentados na Figura 6.

Figura 6. Valores observados e estimados de energia livre de Gibbs (ΔG) do processo de adsorção de água por sementes de chia.



A energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis (NKOLO MEZE'E; NOAH NGAMVENG; BARDET, 2008). O valor negativo da energia livre de Gibbs é característico de uma reação exergônica, em que não requer uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação, ou seja, a reação é espontânea. Esse comportamento é esperado, uma vez que o processo de adsorção utilizado foi o estático.

A energia livre de Gibbs aumentou com o incremento da temperatura (Figura 6), ocorrência esta devido ao maior grau de excitação das moléculas que compõem o produto, acelerando as trocas gasosas e, por conseguinte, tornando o processo mais rápido e espontâneo. Gökmen e Serpen (2002) e Koyuncu *et al.* (2007), ambos avaliando a adsorção de compostos de suco de maçã em resinas também verificaram um aumento de energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura. Entretanto, a influência da temperatura em altos valores de teor de água se torna irrelevante, já que os locais de sorção nestes teores já estão disponíveis (GONELI *et al.*, 2013).

As equações ajustadas da energia livre de Gibbs, em função do teor de água no equilíbrio das sementes de chia, com seus coeficientes de determinação, estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Equações de regressão ajustadas aos valores experimentais de energia livre de Gibbs (ΔG) das sementes de chia, em função do teor de água (U_e), com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2 , %), em três temperaturas

Temperatura (°C)	Equações de regressão	R^2 (%)
10	$\Delta G = -3135,7951^{**} \exp(-0,2881^{**} U_e)$	98,62
20	$\Delta G = -3400,9217^{**} \exp(-0,2881^{**} U_e)$	98,62
30	$\Delta G = -3684,1721^{**} \exp(-0,2881^{**} U_e)$	98,62

^{**} p -valor < 0,0001 (probabilidade da hipótese nula ser verdadeira)

Tal como ocorreu para as propriedades termodinâmicas entalpia e entropia diferencial, observa-se na Tabela 4 que as equações que relacionam a energia livre de Gibbs apresentaram valores satisfatórios para o coeficiente de determinação (= 98,62), indicando que houve boa correspondência entre os dados observados e estimados pelas equações propostas, bem como referente aos seus parâmetros (p -valor < 0,0001).

A temperatura isocinética e a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética, para a adsorção de água por sementes de chia, foram de, respectivamente, 168,82 K e -2382,71 kJ kg⁻¹. A fim de se validar a teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura utilizada para a determinação das isotermas de sorção. A T_{hm} calculada foi de 292,93 K.

Tendo em vista esses valores, pode-se confirmar que a dependência linear apresentada pelas variações de entalpia e entropia das amostras, pode ser aplicada à teoria da compensação entalpia entropia, uma vez que $T_B \neq T_{hm}$. De acordo com Liu e Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela na qual todas as reações em série no produto devem acontecer ao mesmo tempo, ou seja, quando o produto se encontra em equilíbrio. O processo de sorção de água em produtos agrícolas pode ser controlado pela entalpia ou pela entropia. Segundo Leffler (1955), o processo é controlado pela entalpia se $T_B > T_{hm}$, e é controlado pela entropia se $T_B < T_{hm}$. De acordo com os dados obtidos neste trabalho, podemos verificar que o mecanismo de sorção da água nas sementes de chia é controlado pela entropia.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas condições em que foi realizado o experimento, conclui-se que:

1. O modelo de Halsey Modificado foi o que melhor representou o equilíbrio higroscópico para a adsorção de água por sementes de chia;
2. O teor de água de equilíbrio das sementes de chia decresce com o aumento de temperatura para um dado valor de atividade de água;
3. Com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores de entalpia diferencial de adsorção;
4. Com a redução do teor de água, ocorre aumento dos valores da entropia diferencial de adsorção;
5. A teoria da compensação entalpia-entropia pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de adsorção, sendo controlado pela entropia.

REFERÊNCIAS

- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering*, Filadélfia, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.
- ALFREDO, V. et al. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). *LWT*, v. 42, n. 1, p. 168-173. 2009. doi: 10.1016/j.lwt.2008.05.012.
- BARRIENTOS, V. A.; AGUIERRE, A.; BORNEO, R. Chia (*Salvia hispanica*) can be used to manufacture sugar-snap cookies with an improved nutritional value. *International Journal of Food Studies*, v. 1, n. 2, p. 135-143. 2012. doi: 10.7455/ijfs/1.2.2012.a4.
- BOTELHO, F. M. Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de *Coffea canephora*. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa. 2012.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Regras para análise de sementes. Brasília: SNDA/DNDV/CLAV, 1992. 365 p.
- BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1945.
- CHEN, C.; MOREY, R.V. Comparison of four EMC/ERH equations. *Transactions of the American Society Agricultural Engineers*, v. 32, p. 983-990, 1989.
- COMMISSION, E.U. Authorizing the placing on the market of chia seed (*Salvia hispanica*) as novel food ingredient under Regulation (EC) No 258/97 of European Parliament of the Council. *Official Journal of the European Union*, C, 7645, 2009.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; SANTOS, E. S. Thermodynamic properties of agricultural products processes. In: ARANA, Ignacio (Org.). *Physical Properties of Foods: Novel measurement techniques and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 131-141.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied regression analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 736 p.
- GÖKMEN, V.; SERPEN, A. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, v. 53, n. 3, p. 221–227, 2002.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. *LWT - Food Science and Technology*, Filadélfia, v. 50, p. 386-391, 2013.
- IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds. *Industrial Crops and Products*, v. 28, n. 3, p. 286-293. 2008. doi: 10.1016/j.indcrop.2008.03.009.
- KOYUNCU, H.; KUL, A. R.; ÇALIMLI, A.; YILDIZ, N.; CEYLAN, H. Adsorption of dark compounds with bentonites in apple juice. *LWT - Food Science and Technology*, v. 40, n. 3, p. 489–497, 2007.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR., A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (Eds.).

Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications. Ames: Blackwell Publishing Professional, 2007. p. 109-154.

LEFFLER, J. E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. The Journal of Organic Chemistry, v. 101, p. 1202-1231, 1955.

LIU, L.; GUO, Q. X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. Chemical Reviews, Washington, v. 101, n. 3, p. 673-695, 2001.

MEINER, G.; PEIRETTI, P. G. Apparent digestibility of mixed feed with increasing levels of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds in rabbit diets. Italian Journal of Animal Science, v. 6, n. 1, p. 778-780. 2007.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. Journal of Food Engineering, v. 66, n. 4, p. 513-518. 2005. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.04.023.

MOHSENIN, N. N. Physical properties of plant and animal materials. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841 p.

MUÑOZ, L. A. et al. Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration. Journal of Food Engineering, v. 108, n. 1, p. 216-224. 2012. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.06.037.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). Thermochimica Acta, v. 468, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, G. H. H. et al. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. International Journal of Food Science and Technology, v. 46, n. 10, p. 2077-2084. 2011. doi: 10.1111/j.1365-2621.2011.02719.x.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. Journal of Food Engineering, Filadélfia, v. 18, n. 1, p. 63-76, 1992.

PEIRETTI, P. G.; GAI, F. Fatty acid and nutritive quality of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds and plant during growth. Animal Feed Science and Technology, v. 148, n. 2-4, p. 267-275. 2009. doi:10.1016/j.anifeedsci.2008.04.006.

RESENDE, O. et al. Isoterma e calor isotérmico de sorção do feijão. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, jul./set. 2006.

RESIO, A. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Hydration kinetics of amaranth grain. Journal of Food Engineering, v. 72, p. 247-253, 2006.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Ed.). Engineering Properties of Foods. Nova Iorque: CRC Press, 2005. p. 239-326.

SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; DE MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J. M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. Journal of Food Engineering, Filadélfia, v. 79, n. 1, p. 168-175, 2007.

VIGANÓ, J.; AZUARA, E.; TELIS, V. R. N.; BERISTAIN, C. I.; JIMÉNEZ, M.; TELIS-ROMERO, J. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. Thermochimica Acta, Filadélfia, v. 528, p. 63-71, 2012.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, Filadélfia, v. 14, n. 4, p. 269–287, 1991.