

# DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA O GRÃO DE BICO COM BASE NA CINÉTICA DE CONGELAMENTO

**Denise Silva do AMARAL<sup>1</sup>, Fernanda Raquel SARTOR<sup>1</sup>, Poliana Harlane Dantas FÉLIX<sup>1</sup>, Mário Eduardo Rangel Moreira CAVALCANTI MATA<sup>3</sup>, Maria Elita Martins DUARTE<sup>3</sup>, Luís Gomes de MOURA NETO<sup>2</sup>**

(1) Universidade Federal de Campina Grande. Aluno do Programa de Pós-Graduação, nível mestrado, em Engenharia Agrícola. Av. Aprígio Veloso, 882, Campus I, UFCG, Bloco CM, 1o. Andar, CEP 58.109-970, CAMPINA GRANDE, PB, BRASIL. E-mail: deniseamaral17@hotmail.com.

(2) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, *Campus Afogados da Ingazeira*. Docente do Curso de Agroindústria. Sítio Campinhos, S/N, CEP: 56800-000, AFOGADOS DA INGAZEIRA – PE. E-mail: netugomes@gmail.com

(3) Universidade Federal de Campina Grande. Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. Av. Aprígio Veloso, 882, Campus I, UFCG, Bloco CM, 1o. Andar, CEP 58.109-970, CAMPINA GRANDE, PB, BRASIL.

## RESUMO

Neste artigo, teve-se o objetivo de determinar curvas de congelamento em camada fina para grão de bico variedade IAC Marrocos Deshi. Visou-se, também, à determinação da difusividade efetiva da água no interior do produto, bem como a energia de ativação. Para tal, foram utilizadas amostras com teor inicial de água de 10 e 20% (b.u), nas temperaturas de -23, -45, -170, -196°C. A curva do congelamento dos grãos a temperatura de -196°C, foi obtida utilizando-se a imersão direta dos grãos em nitrogênio líquido; a temperatura -170°C esta determinação foi feita com o vapor de nitrogênio; a temperatura de -45°C foi utilizado um balcão criogênico e a temperatura de -23°C um freezer. O modelo matemático utilizado para o ajuste dos dados foi o de Fourier, considerando o grão com formato semelhante a uma esfera e a expressão para a difusividade efetiva da água em função da temperatura foi determinada por meio do ajuste da equação de Arrhenius aos dados obtidos. A análise dos resultados possibilita concluir que a Equação de Fourier descreve, de forma satisfatória, o processo de cinética de congelamento para todas as temperaturas examinadas. Quanto maior o gradiente térmico a que os grãos são expostas, maior a velocidade de congelamento e a difusividade térmica, o modelo esférico estabelecido para cada grão resulta em uma difusividade efetiva que variou de 0,11 até 95,66 mm<sup>2</sup>.S<sup>-1</sup>, e em uma energia de ativação de 18,79 e 16,36 kJ mol<sup>-1</sup>, para os dois teores de água estudados.

**PALAVRAS-CHAVE:** modelo de Fourier, curvas de congelamento, teor de água, grãos esféricos.

## ABSTRACT

In this article, had to determine whether the curves freezing in a thin layer to chickpea variety IAC Morocco Deshi. It is aimed also to determine the effective diffusivity of water inside the product and as the activation energy. For these purposes, samples with water content of 10 and 20% (wb), in temperatures of -23, -45, -170, -196 ° C. The curve of freezing the grain temperature of -196 ° C was obtained using the immersion of grains in liquid nitrogen temperature - 170 ° C this determination was made with the nitrogen vapor, the temperature - 45 ° C was used a cryogenic counter and temperature - 23 ° C freezer one. The mathematical model used to fit the data was Fourier considering the grain shaped like a sphere and the expression for the effective diffusivity of water in accordance temperature was determined by fitting the Arrhenius equation to the data obtained. The analysis of Results allows to conclude that the Fourier Equation describes satisfactorily the process kinetics freezing at all temperatures examined. The higher the thermal gradient to which the grains are exposed, the greater the speed of freezing and thermal diffusivity, the spherical model established for each grain results in an effective diffusivity that ranged from 0.11 to 95.66 mm<sup>2</sup>.S<sup>-1</sup>, and an activation energy of 18.79 and 16.36 kJ mol<sup>-1</sup> for the two water contents studied.

**KEY WORDS:** Fourier model, freezing rates, water content, spherical grains.

## 1. INTRODUÇÃO

O grão-de-bico também chamado de gravango, ervango, ervilha-de-galinha ou ervilha-de-bengala, é uma leguminosa pertencente à família das fabáceas. Tem importantes qualidades nutritivas, sendo rico em proteína, sais minerais, vitaminas e possui uma grande quantidade de fibras, na sua maioria, fibras solúveis,

contendo ainda cálcio, ferro e magnésio, minerais que desempenham funções importantes no nosso organismo Adway (2002), apresentando assim, grande potencial a ser explorado, a fim de minimizar as deficiências protéicas e minerais da população (Avancini et al., 1992).

De acordo com Cavalcanti Mata (2008) os bancos de germoplasma são essenciais para a conservação da diversidade biológica das espécies de um País, e a sua preservação, deve obedecer as mais rigorosas e avançadas tecnologias. O autor destaca a crio conservação como a tecnologia mais adequada na atualidade para a conservação das espécies vegetais por sementes.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O grão-de-bico ocupa o quinto lugar na produção mundial de sementes de leguminosas, sendo precedido pela soja, amendoim, feijão e ervilha (Chacan et al., 1986). Ele é produzido em cerca de 32 países, ocupando área de 9,6 milhões de hectares, com um produção de 5,6 milhões de toneladas/ano (Manara e Ribeiro, 1992).

A semente é um dos insumos mais importantes na agricultura moderna e dentre as várias etapas pelas quais as sementes passam após colheita, o armazenamento constitui etapa obrigatória de um programa de produção assumindo importante papel (Macedo et al, 1998). No tocante a conservação das sementes em bancos de germoplasma uma das técnicas mais utilizadas, na atualidade, é a conservação das sementes a baixas temperaturas (-23°C e -45°C) e a temperaturas criogênicas (-170°C e -196°C).

Logo, o conhecimento do tempo de congelamento de cada material é de grande aplicabilidade para projetos, dimensionamento dos equipamentos e para a otimização de processos térmicos (Kashara et al., 1986).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi determinar as curvas de congelamento do grão de bico, com teor de água inicial de 10 e 20 (%b.u) às temperaturas de -196°C, -170 °C, -45°C e -23°C, bem como determinar a sua difusividade térmica efetiva e a energia de ativação.

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos no setor de Criogenia do Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas na Universidade Federal de Campina Grande- UFCG. As sementes utilizadas nesta pesquisa foram 40 g de grão de bico da variedade IAC Marrocos Deshi para cada teor de água (10 e 20 % b.u).

A determinação do teor de água dos grãos-de-bico foi feita por meio do método padrão, utilizando-se a estufa a 105°C ± 3°C, por 24 horas, seguindo-se as Regras para Análise de Sementes (Brasil, 2009). Após o tempo de exposição na estufa, as amostras foram resfriadas e colocadas em um dessecador por um período de 30 minutos e, em seguida, pesadas. Então usou-se as equações 1 e 2.

$$\%Xbs = \frac{M_{H_2O}}{M_{seca}} \quad (1)$$

$$\%Xbu = \frac{M_{H_2O}}{M_{seca} + M_{H_2O}} \quad (2)$$

Onde;

%X b.s.= Teor de água em base seca; %X b.u.=Teor de água em base úmida; M H<sub>2</sub>O= Massa de água;

M<sub>seca</sub>=Massa de matéria seca

O congelamento dos grãos foi feito por imersão direta em nitrogênio líquido a -196°C, no vapor de nitrogênio a -170°C, em balcão criogênico a -45°C e em freezer comum a -23°C. Antes do início do congelamento, retirou-se uma amostra de 3 grãos e com o auxílio de um paquímetro, mediu-se em diversas posições o diâmetro do grão, para a determinação do diâmetro médio da esfera equivalente do grão-de-bico.

Foi introduzido um termopar no centro de cada semente, posteriormente foi feita a vedação com silicone sendo então iniciado o processo de congelamento.

Os grãos foram introduzidos nos meios de congelamento e com o auxílio de um cronômetro, a cada 5, 10, 15, 20 segundos foram registradas as temperaturas no centro dos grãos, até que estes atingissem a temperatura do meio de congelamento.

Com os dados experimentais das curvas de resfriamento e congelamento dos grãos de bico foram obtidos os parâmetros, fator de atraso(j) e difusividade térmica ( $\alpha$ ), utilizando-se a equação de Fourier (equação 3) de acordo com Plug e Blaisdell (1963).

$$\psi(\eta, F_o) = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[\text{Sin}(\lambda_i) - \lambda_i \text{Cos}(\lambda_i)]}{\lambda_i (\lambda_i - \text{Sin}(\lambda_i) \text{Cos}(\lambda_i))} e^{-\lambda_i^2 F_o} \frac{[\text{Sin}(\lambda_i \eta)]}{\lambda_i \eta} \quad (3)$$

Em que;

$$\psi = \frac{T - T_{\infty}}{T_o - T_{\infty}} \quad (4)$$

$$F_o = \frac{\alpha}{R^2} \cdot t \quad (5)$$

$$\eta = \frac{r}{R}, \quad (6)$$

$$K = \frac{\lambda_i^2 \cdot \alpha}{R^2} \quad (7)$$

que foi transformada em:

$$\psi(\eta, F_o) = J \cdot e^{(-K \cdot t)} \quad (8)$$

onde o fator de atraso  $J$  é dado por:

$$J = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[\text{Sin}(\lambda_i) - \lambda_i \text{Cos}(\lambda_i)]}{\lambda_i (\lambda_i - \text{Sin}(\lambda_i) \text{Cos}(\lambda_i))} * \frac{[\text{Sin}(\lambda_i \eta)]}{\lambda_i \eta} \quad (9)$$

Onde;

$T$  = Temperatura no instante  $t$ , °C;  $T_o$  = Temperatura inicial, °C;  $T$  = Temperatura de resfriamento, °C;  $F_o$  = número de Fourier;  $r$  = raio interno, m;  $R$  = raio do produto, m;  $\lambda$  = raiz da equação transcendental;  $t$  = tempo, min;  $\alpha$  = difusividade térmica, mm<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>

Utilizou-se a equação de Arrhenius, para encontrar os valores da energia de ativação.

$$\alpha = a_1 \times \exp\left(\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (10)$$

Onde;

$\alpha$ = difusividade ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ );  $a_1$  = parâmetro do ajuste;  $E_a$ =Energia de ativação ( $\text{J.g.mol}^{-1}$ );  $R$ =Constante universal dos gases perfeitos ( $\text{J.g.mol.K}^{-1}$ );  $T$ = Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

O software utilizado para determinar os parâmetros das equações foi o Statistica 7.

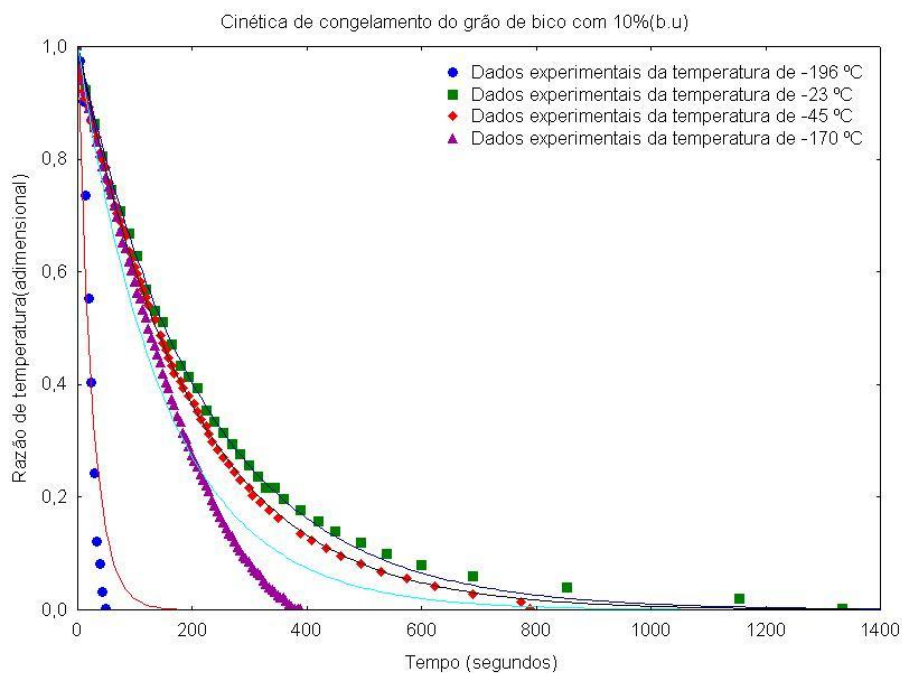
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2, encontram-se as curvas de resfriamento e congelamento do grão-de-bico, para as temperaturas de  $-23^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$ ,  $-170^{\circ}\text{C}$  e  $-196^{\circ}\text{C}$ , o qual foi considerado o formato semelhante a uma esfera. Estas curvas foram obtidas ajustando-se a equação 8 aos dados.

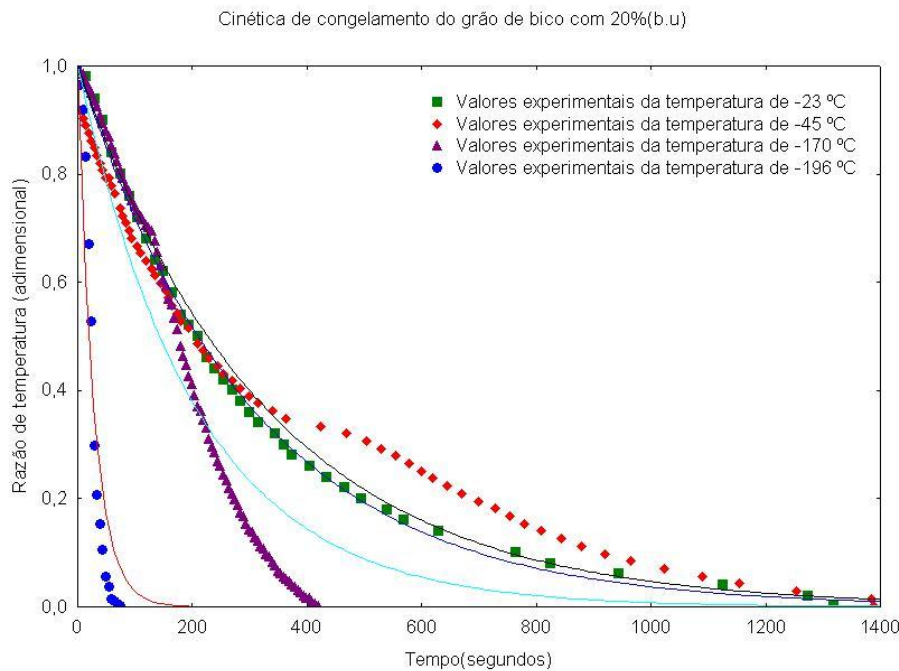
Verifica-se que para a temperatura de  $-23^{\circ}\text{C}$  o tempo de congelamento do grão de bico foi de 1100, 1400 segundos; a temperatura de  $-45^{\circ}\text{C}$  o tempo foi de 790, 1300 segundos; a  $-170^{\circ}\text{C}$  o tempo de congelamento foi de 380, 400 segundos e a temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$  de 50, e 50 segundos, respectivamente para o teor de água 10 e 20% (b.u). Com base nas Figuras 1 e 2, constata-se que o tempo de congelamento do grão reduz na medida em que diminui a temperatura.

Nas Tabelas 1 e 2 encontram-se os parâmetros  $K$  é uma constante da equação, a difusividade térmica ( $\alpha$ ) e a raiz transcendental da equação de Fourier ( $\sigma$ ), raio médio de cada grão ( $r$ ), coeficiente de determinação ( $R$ ), o qual indica a precisão do ajuste do modelo aos dados experimentais, quanto mais próximo de 1,0 significa que o modelo matemático ajustou muito bem os dados e na Tabela 3 estão as equações ajustadas usando o modelo de Fourier para os dois teores de água( 10 e 20 % b.u).

Para o teor de água 10% (b.u) o valor da raiz da equação transcendental foi de 0,31 para as todas as temperaturas estudadas que corresponde a um valor de  $J=1,01$  que pode ser entendido como o fator de atraso. Esses valores são iguais, pois para as temperaturas  $-23^{\circ}\text{C}$ ,  $-170^{\circ}\text{C}$  e  $-196^{\circ}\text{C}$  os valores da regressão foram de 1,01 diferindo somente na terceira casa decimal. Na equação a  $-45^{\circ}\text{C}$ , o coeficiente  $J$  obtido foi inferior a 1,0 o que não corresponderia ao fenômeno físico real, sendo assim procedeu-se uma nova análise de regressão fixando o valor de 1,01, obtendo-se um novo valor de  $K$ .



**Figura 1-** Curvas de congelamento do grão-de-bico as temperaturas de -23°C, -45°C, -170°C, -196°C e teor de água 10%.



**Figura 2-** Curvas de congelamento do grão-de-bico as temperaturas de -23°C, -45°C, -170°C, -196°C e teor de água 20%.

Para o teor de água 20% (b.u) a raiz da equação transcendental foi variável para as temperaturas e os valores de k e da difusividade apresentou-se de forma inversamente proporcional, ou seja, à medida que se diminuiu a temperatura estes aumentaram.

Segundo Cherneeva (1956), a difusividade aumenta com a diminuição da temperatura, o que se pode ser observar nas Tabelas 1 e 2. Isto também ocorre aos valores de K.

**Tabela 1.** Valores da Raiz transcendental da equação de Fourier ( $\lambda$ ), raio médio (r), coeficiente de determinação (R), Difusividade ( $\alpha$ ) para o grão de bico com teor de água 10% (b.u).

Temperatura (°C)	$\Lambda$	k	r (mm)	R	Difusividade (mm <sup>2</sup> /s)
-23	0,302	0,0045	5,34 ± 0,01	0,99	0,14
-45	0,302	0,0051	4,94 ± 0,00	0,99	1,35
-170	0,302	0,0065	5,39 ± 0,01	0,99	2,08
-196	0,302	0,0394	5,39 ± 0,01	0,94	12,56

**Tabela 2.** Valores da Raiz transcendental da equação de Fourier ( $\lambda$ ), raio médio (r), coeficiente de determinação (R), Difusividade ( $\alpha$ ) para o grão de bico com teor de água 20% (b.u).

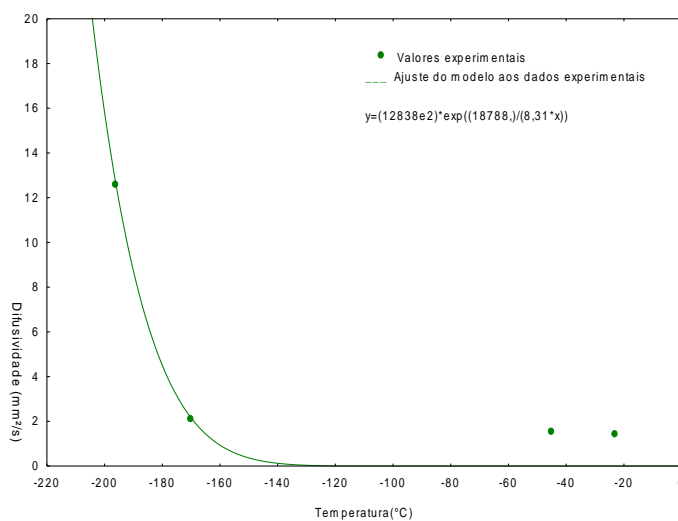
Temperatura (°C)	$\Lambda$	k	r (mm)	R	Difusividade (mm <sup>2</sup> /s)
-23	0,879	0,0030	5,25 ± 0,01	0,99	0,11
-45	0,080	0,0030	5,24 ± 0,01	0,97	13,07
-170	0,879	0,0048	5,55 ± 0,01	0,95	19,33
-196	0,309	0,3544	5,09 ± 0,00	0,94	95,66

**Tabela 3-** Equação ajustada aos dados experimentais do grão de bico com 10 e 20 % (b.u) usando o modelo Fourier

T(°C)	Equação para o teor de água inicial (b.u.)	
	10%	20%
-196	$y=1,001*\exp((-0,03943)*x)$	$y=1,001*\exp((-0,03544)*x)$
-170	$y=1,001*\exp((-0,00652)*x)$	$y=1,001*\exp((-0,00485)*x)$
-45	$y=1,001*\exp((-0,00506)*x)$	$y=1,001*\exp((-0,00306)*x)$
-23	$y=1,001*\exp((-0,00455)*x)$	$y=1,001*\exp((-0,0033)*x)$

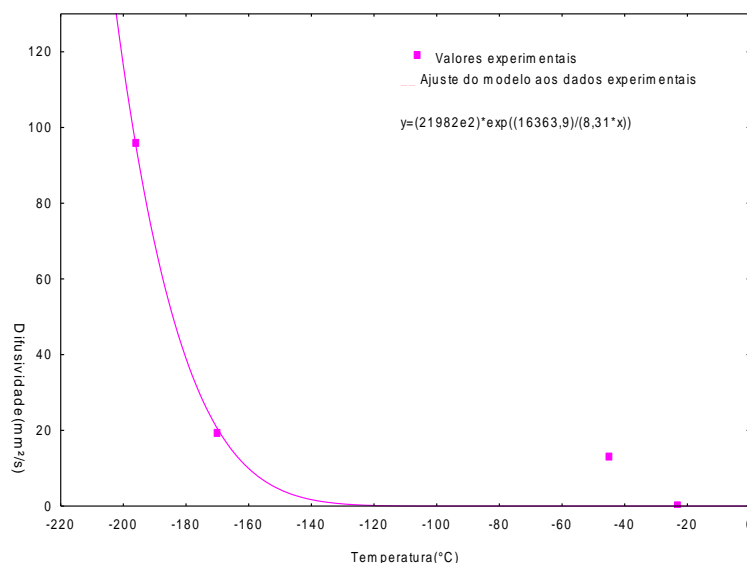
Nas Figuras 3 e 4 encontram-se o comportamento da difusividade em função da temperatura, usando a equação de Arrhenius, observando que há uma relação inversa entre temperatura e difusividade. Tem-se que a difusividade é mais elevada quando o produto é submetido a um gradiente térmico maior. Farias (2003) constatou, em sua pesquisa com difusividade térmica de sementes de jatobá com 13% de teor de água em base úmida.

Araújo et al. (2000) concluíram em seu trabalho com a polpa de acerola, que a difusividade térmica efetiva média aumentou com a diminuição da temperatura; no entanto, para Coelho (2006) que trabalhou com sementes de algodão com diferentes teores de água, a difusividade térmica aumentou com o teor de água em todas as temperaturas estudadas, assim como no presente trabalho.



**Figura 3-** Comportamento da difusividade do grão de bico com teor de água 10%(b.u) em função da temperatura.

Os parâmetros da equação de Arrhenius são: constante do modelo ( $a_1=12838 \times 10^2$ ,  $21982 \times 10^2$ ), constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.g.mol}^{-1}\text{C}^{-1}$ ) e energia de ativação ( $E_a=18,78$ ,  $16,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), respectivamente para 10 e 20% (b.u). Estes valores são compatíveis com os disponíveis na literatura como por exemplo em Gastón et al. (2003) para o trigo  $26,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , Doymaz (2005) para a soja, e cenoura  $28,8$  e  $28,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , Corrêa et al. (2006) café cereja e ervilhas verde  $22,6$ ,  $28,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e Silva et al. (2008) feijão Macassar  $26,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



**Figura 4-**Comportamento da difusividade do grão de bico com teor de água 20%(b.u) em função da temperatura.

## 5. CONCLUSÕES

A Equação de Fourier descreve, de forma satisfatória, o processo de cinética de congelamento para todas as temperaturas examinadas. Quanto maior o gradiente térmico a que os grãos são expostos, maior a velocidade de congelamento e a difusividade térmica, ou seja, a difusividade efetiva da água no produto aumenta com a redução da temperatura.

O modelo esférico estabelecido para cada grão é satisfatório, resultando em uma difusividade efetiva que variou de 0,11 até 95,66 mm<sup>2</sup>. S<sup>-1</sup>, e em uma energia de ativação de 18,79 e 16,37 kJ mol<sup>-1</sup>, para os dois teores de água estudados.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAWY, A. T. E. Nutritional composition and antinutritional factors of chickpeas (*Cicer arietinum L.*) under going different cookin methods and germination. **Plant Food for Human Nutrition**, v. 57, n. 1, p. 83 – 97, 2002.

ARAÚJO, M.S.O de.; BRAGA, M.E.D.; CAVALCANTI MATA, M.E.M. Cinética de congelamento de polpa de acerola a baixas temperaturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, Especial, n.1, p.55-62, 2000.

AVANCINI, S. R.; SALES, A. M.; AGUIRRE, J. M.; MANTOVANI, D. M. B. Composição química e valor nutricional de cultivares de grão-de-bico produzidos no Estado de São Paulo. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 145 – 53, jul./dez. 1992.

BRASIL, Ministério da Agricultura. **Regras para análise de sementes**. Brasília. 2009, 307p.

CAVALCANTI MATA, M.E.R.M. Tecnologia de crioconservação de sementes de urucum **Tecnol. & Ciên. Agropec.**, João Pessoa, v.2, n.1, p.1-9, mar. 2008.

CHACAN, J. K.; KADAM, S. S.; SALUNKE, D. K. Biochemistry and technology of chickpea (*Cicer arietinum L.*) seeds. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 25, p. 107 – 58. 1986.

CHERNEEVA, L. I. **Study of thermal properties of foods**. Report of VNIKHI( Research Institute of the refrigeration Industry).Gostorgisdat, Moscou.U.R.S.S. 1956.

- COELHO, R.R.P. “Protocolo de crioconservação de sementes de algodão (*Gossypium hirsutum* L. raça *Latifolium* Hutch.) cultivares BRS 200 marrom e BRS verde”. 2006. 89p. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Agrárias, Areia, PB, 2006.
- CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D.M. Drying characteristics and kinetics of coffee berry. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.8, n.1, p.1-10, 2006.
- DOYMAZ, I. Drying behaviour of green beans. *Journal of food Engineering*, London, v.69, n.1, p.161-5, 2005.
- FARIAS, D.C. de. Desenvolvimento de um protocolo para crioconservação de sementes de sementes de jatobá: fitossanidade e cinética de congelamento. 2003.93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Agrícola, Campina Grande, PB, 2003.
- MACEDO, E.; GROTH, D.; SOAVE, J. Influência da embalagem e do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de algodão. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 20, n. 2, p. 454-461, 1998.
- MANARA, W.; RIBEIRO, B. D. Grão-de-bico: revisão bibliográfica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 22, p. 359 – 65, 1992.
- PLUG, I. J.; BLAISDELL, J.L. Methods of analysis of precooling data. **ASAE Journal**, v.5, n.11, p.11- 50, 1963
- GASTÓN, A.L.; ABALONE, R.M.; GINER, S.A.; BRUCE, D.M. Geometry effect on water diffusivity estimation in printa-isla verde and broom wheat cultivars. **Latin American Applied Research**, Bahía Blanca, v.33, n.1, p.327-31, 2003.
- SILVA, W.P.; CAVALCANTI MATA, M.E.R.M.; SILVA, C.D.P.S.; GUEDES, M.A.; LIMA, A.G.B. Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar(*vigna unguiculata*(L)Walp), variedade sempre verde, com base no comportamento da secagem. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.28, n.2, p.325-333, abr./jun. 2008
- KASHARA, S.; ITABASHI, K.; IGAWA, K. **New Developments in Zeolite Science and Technology**, Proc. 7 th Int. Conf. on Zeolites, (Eds. Y. Murakami, A. Lijima, and J.W. Ward), Kodansha/Elsevier, Tokyo, 185 (1986).