



https://eventos.utfpr.edu.br//sicite/sicite2020

Análise termodinâmica da dessorção de água nas folhas de leucena

Thermodynamic analysis of water desorption in leucena leaves

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de se determinar as isotermas de dessorção e o calor total de dessorção das folhas de *Leucaena Leucocephala*, considerada uma espécie exótica invasora no território brasileiro. Os dados experimentais para as isotermas foram obtidos por meio do método gravimétrico estático nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K, com o emprego de cinco soluções salinas saturadas. Os modelos matemáticos de Adam e Shove, BET, Caurie, GAB, Oswin e Smith foram ajustados aos resultados experimentais, sendo o modelo de Adam e Shove o com melhor adequação dos parâmetros. Por meio das isotermas, pode-se observar que as amostras apresentaram elevação da umidade de equilíbrio conforme o aumento da umidade relativa. Para o calor de dessorção obteve-se valores entre 1747,20 a 1676,32 KJ/Kg para o intervalo de umidade estabelecido entre 0,01 e 0,19. Conforme o conteúdo de umidade nas folhas diminuiu, a quantidade de energia empregada no processo de dessorção aumentou.

PALAVRAS-CHAVE: Plantas invasoras. Isoterma de dessorção. Secagem.

ABSTRACT

This work was carried out to determine the desorption isotherms and the total desorption heat of the *Leucaena Leucocephala* leaves, considered an exotic invasive species in the Brazilian territory. The experimental data for the isotherms were obtained using the static gravimetric method at temperatures of 313,15, 323,15, and 333,15 K, using five saturated saline solutions. The mathematical models of Adam e Shove, BET, Caurie, GAB, Oswin, and Smith were adjusted to the experimental results, with the Adam e Shove model being the one with the best adaptation of the parameters. Through the isotherms, it can be observed that the samples showed an increase in the equilibrium humidity as the relative humidity increased. For the desorption heat, values between 1747.20 to 1676.32 KJ / Kg were obtained for the humidity range established between 0.01 and 0.19. As the moisture content in the leaves decreased, the amount of energy used in the desorption process increased.

KEYWORDS: Invasive plants. Desorption isotherm. Drying.







Página | 1

Hellen Melo Barbosa hellen.mb@outlook.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Gracielle Johann graciellej@utfpr.edu.br Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Paula Fernandes Montanher paulamontanher@utfpr.edu.br Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020. Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.







INTRODUÇÃO

Uma isoterma de sorção é uma curva que descreve a relação de equilíbrio entre uma quantidade de água sorvida pelo material e a pressão de vapor ou umidade relativa, quando em uma dada temperatura e umidade específica, sendo que esta correlação dependente da composição química do material (PARK;BIN; BROD, 2001). As isotermas de sorção podem ser classificas em isotermas de dessorção ou adsorção em decorrência do processo pelo qual a curva é obtida, sendo a primeira resultado da diminuição da umidade e a segunda, do aumento da umidade.

O estudo das isotermas de sorção são de extrema importância, ao passo que permitem o projeto e a otimização de equipamentos de secagem, assim como a previsão de qualidade, estabilidade e prazo de validade de um alimento, pois descreve a relação entre a atividade de água e o teor de umidade à temperatura e pressão constante (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011).

Uma propriedade termodinâmica obtida das informações fornecidas por isotermas de sorção é o calor isotérico de sorção, que permite estimar a quantidade mínima de calor necessário para remover determinado teor de água, possibilitando assim, o dimensionamento da demanda energética requerida para processos de secagem, além de fornecer dados sobre o teor de umidade dos produtos (COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2013). Tendo em vista a importância dos dados obtidos com isotermas de sorção, este trabalho tem como objetivo a construção da isoterma de dessorção das folhas de *Leucaena leucocephala*, também conhecida como leucena.

A leucena, é uma leguminosa pertencente à família Mimosaceae, possui origem na América Central. A leucena melhora a qualidade dos solos pobres por possuir a capacidade de realizar simbiose com as bactérias do gênero *Rhizobium* fixando nitrogênio atmosférico, além de possuir um sistema radicular bem desenvolvido e competência de solubilizar o fósforo presente no solo por meio da associação com fungos endomicorrízicos vesículo-arbusculares dos gêneros *Glomus* e *Gigaspora* (DRUMOND; RIBASKI, 2010). Contudo, os autores ressaltam que em áreas cujas condições são favoráveis, a leucena possui um alto potencial de produção de sementes, de germinação e rebrota. Essas características facilitaram a expansão da leucena no território brasileiro, a tornando uma espécie exótica invasora, sendo necessário medidas que visem o seu controle.

As sementes de leucena também apresentam aplicações, como por exemplo, desempenharam o papel de substrato na fermentação em estado sólido para a produção de lipase extracelular produzida pelo fungo *Schizophyllum commune* (SINGH et al., 2014). Já o extrato aquoso de sementes de leucena se mostrou eficiente na inibição da formação de melanose em camarão branco do Pacífico (NIRMAL; BENJAKUL, 2011). Ademais foi comprovado que o extrato de sementes possui atividade antidiabéticas e antioxidantes (CHOWTIVANNAKUL; SRICHAIKUL; TALUBMOOK, 2016).

Levando em consideração o alto potencial de aplicabilidade da leucena e a necessidade de encontrar formas de controlar tal espécie exótica invasora, esse trabalho visa o estudo e determinação das isotermas de dessorção das folhas de leucena nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K, assim como a obtenção do calor isotérico de dessorção.





MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento do atual trabalho, folhas de leucena foram colhidas entre os meses de setembro a abril, durante os anos de 2019 a 2020, na cidade de Dois Vizinhos, Paraná. Para a obtenção das isotermas de dessorção empregou-se o método gravimétrico estático e utilizou-se soluções salinas saturadas nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 33,15 K. No preparo das soluções salinas utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH), nitrito de sódio (NaNO₂), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de amônio ((NH₄)SO₄) e cloreto de potássio (KCl). Com os sais utilizados foi possível estabelecer uma faixa de umidade relativa entre 0,0494 a 0,8025. As soluções salinas foram preparadas dissolvendo-se uma quantidade adequada em água destilada, segundo dados de solubilidade descritos na literatura (CARR; HARRIS, 1949; GREENSPAN, 1976).

Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizados recipientes de vidro herméticos o qual alocou um reservatório contendo aproximadamente 1 g de amostra, sendo o experimento realizado em duplicata.

Após as amostras atingirem a umidade de equilíbrio, as folhas foram secas a 105°C por 24 horas de modo a se determinar a massa seca. A umidade de equilíbrio pode ser obtida utilizando-se a equação (1), na qual M_e é a massa das folhas de leucena na umidade de equilíbrio e M_s é o valor da massa seca á 105°C em base seca (kg de umidade por kg de material seco).

$$X_{e \ (b.s.)} = \frac{M_e - M_s}{M_s}$$
(1)

Os valores da umidade de equilíbrio foram calculados para cada amostra, sendo obtida em seguida a média aritmética e o desvio padrão das duas repetições para cada atividade de água.

Para o ajuste matemático das isotermas de dessorção das folhas de leucena, mediante análise de regressão não linear dos dados obtidos experimentalmente, foram testados empregando-se o programa computacional Statistica® versão 13.5 os modelos Adam e Shove (CHIRIFE; IGLESIAS, 1978), BET (BRUNAUER; EMMETT, 1936), Caurie (CASTILLO et al., 2003), GAB (CHEN, 2002), Oswin (OSWIN, 1946) e Smith (SMITH, 1947).

Após serem aplicados os modelos, foram analisados os dados gerados a partir desses. Os critérios empregados para a seleção do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foram o coeficiente de determinação (R²), o erro relativo (E) e o desvio percentual médio (P).

A equação de Othmer (1940) permite que a relação existente entre o calor de vaporização da água pura e o calor total de dessorção seja determinada, ao passo que se conheça a umidade de equilíbrio em base seca (Xe), em diferentes temperaturas e pressões de vapor. Sendo assim, o calor de dessorção foi determinado utilizando-se a equação (2).

$$\left(\frac{\partial \ln P_v}{\partial \ln P_p}\right)_{X_e} = \frac{\lambda_D}{\lambda_V} \tag{2}$$

em que, P_v é a pressão de vapor (Pa), P_p é a pressão parcial (Pa), λ_D é o calor total de dessorção da água (kJ/kg), λ_V é o calor de vaporização da água pura na temperatura do sistema (kJ/kg) e X_e é a umidade de equilíbrio em base seca (b.s).





A pressão de vapor para cada temperatura estudada pode ser calculada através da equação (3) segundo Brokker, Bakker-Arkema e Hall (1992):

$$P_{\nu}(T) = \nu_8 * \exp\left(\frac{\left(\left((\nu_5 * T + \nu_4)T + \nu_3\right)T + \nu_2\right)T + \nu_1}{((\nu_6 - \nu_7 * T)T)}\right)$$
(3)

em que T é a temperatura em Kelvin, v_1 a v_8 são parâmetros da equação fornecidos pelos autores .

Já a pressão parcial pode ser calculada a partir dos valores de UR e P_v , para cada uma das umidades de equilíbrio utilizando-se a equação (4):

$$P_p = P_v * UR \tag{4}$$

Após a obtenção dos valores de pressão parcial e pressão de vapor, o logaritmo neperiano desses termos foram computados. Um gráfico dos logaritmos neperianos da pressão parcial e da pressão de vapor foi então obtido. Os coeficientes angulares encontrados, para cada um dos valores de umidade de equilíbrio estudados, foram determinados por regressão linear.

O passo seguinte para a determinação do calor de dessorção foi o cálculo do calor de vaporização da água pura à 100 °C por meio da equação (5), que é definido em função da temperatura em Kelvin (T) (BROKKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992), como:

$$\lambda_V = 2495,46 - 2,38 * T \tag{5}$$

Após a determinação do calor de vaporização da água e do calor total de dessorção, o calor líquido isostérico de dessorção λ_N (kJ/kg), foi obtido através da equação (6) abaixo:

$$\lambda_N = \lambda_D - \lambda_V \tag{6}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na tabela 1 os valores experimentais obtidos de umidade de equilíbrio para as amostras de folhas de leucena em função da umidade relativa nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K, com seus respectivos valores de desvio padrão (σ).

	Temperatura								
	313,15 K				323,15 K			333,15 K	
	UR	X _e (b.s.)	σ	UR	X _e (b.s.)	σ	UR	X _e (b.s.)	σ
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	0,0626	0,0132	0,0070	0,0494	0,0037	0,0019	0,0361	0,0202	0,0063
	0,6150	0,0962	0,0052	0,5980	0,0620	0,0022	0,7450	0,1318	0,0188
	0,7468	0,1661	0,0429	0,7443	0,1267	0,0105	0,8025	0,1689	0,0008
	0,8032	0,1927	0,0096	0,7954	0,1974	0,0040	-	-	-
1			_		. /	(0000)			

Tabela 1 – Valores de umidade de equilíbrio obtidos experimentalmente

Fonte: Autoria própria (2020).

Observa-se que em uma temperatura constante, as umidades de equilíbrio em base seca (X_e) aumentam com o incremento da umidade relativa (UR).

Na tabela 2 estão apresentados os valores médios dos coeficientes de determinação e dos desvios percentuais para os modelos matemáticos. Esses





parâmetros indicam o quão preciso foram os ajustes dos modelos aos dados experimentais. É desejável um R² próximo à 1 e o menor valor possível de P.

Modelo	R ²	Р
Adam e Shove	0,995	13%
BET	0,986	104%
Caurie	0,993	14%
GAB	0,995	25%
Oswin	0,996	14%
Smith	0,967	26%

	ft - t - t	
h = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1 =	ne coaticiantae da datarmina	A D D D D D D D D D D D D D D D D D D D

Fonte: Autoria própria (2020).

Por meio dos dados apresentados na tabela pode-se notar que os modelos de Adam e Shove e Oswin apresentaram os maiores valore de R² e os menores valores de P. Ainda, ao comparar esses modelos, verifica-se que o primeiro apresenta o menor valor de P, sendo considerado o com melhor estimativas das isotermas em relação ao modelo de Oswin, apesar de possuir um valor de R² relativamente menor. Os modelos de Adam e Shove e Oswin estão representados abaixo pelas equações (7) e (8), respectivamente:

$$Xe = A + B * UR + C * UR^{2} + D * UR^{3}$$
(7)

$$Xe = A \left(\frac{UR}{1 - UR}\right)^B \tag{8}$$

O modelo empírico proposto por Adam e Shove possui quatro parâmetros, enquanto o de Oswin possui dois. Na figura 1 estão apresentadas as isotermas de dessorção para as folhas de leucena nas temperaturas de estudo segundo o modelo de Adam e Shove.



Observou-se que, a umidade de equilíbrio diminui com a redução na umidade relativa, atividade recorrente em materiais higroscópicos, sendo observados em outros produtos como nas folhas in natura de juazeiro e mororó (SOUSA et al., 2014).

Utilizando os parâmetros determinados através da isoterma de Adam e Shove e a sua equação foram obtidos valores de umidade relativa para cada respectivo valor de umidade de equilíbrio em base nas temperaturas de trabalho. A partir dos dados de umidade relativa obtidos, calculou-se os valores de pressão de vapor utilizando-se a equação (3). Com os valores de pressão de vapor calculados, os valores de pressão parcial puderam ser obtidos, conforme apresentados na tabela (3).





	Pre	ssão de vapor (Pa)	
X _e (b.s)	7369,88	12325,92	19905,28
0,19	5852,20	9829,92	16502,27
0,18	5741,13	9706,04	16260,62
0,17	5624,40	9576,99	16004,04
0,16	5501,32	9442,39	15729,95
0,15	5370,95	9301,26	15435,35
0,14	5232,10	9152,86	15115,47
0,13	5083,45	8996,32	14764,14
0,12	4923,00	8830,29	14372,21
0,01	368,71	779,98	337,39

T 0				~	
labela 3 –	Valores	calculados	para	pressao	parcial

Fonte: Autoria própria (2020).

Por fim, o logaritmo neperiano das pressões de vapor e de pressões parcial foram calculados, e o seu comportamento analisado através do gráfico obtido e que se encontra apresentado na figura 3.





Observa-se um comportamento linear entre os logaritmos neperianos das pressões parcial e de vapor, indicando a precisão da equação de Othmer para o cálculo do calor de dessorção. Os coeficientes angulares foram determinados por regressão linear e seus valores estão indicados na tabela (4).

Tabela 4 – Valores d	a razão estimada	do calor de de	ssorção pelo cal	or de vaporização
				0. 0.0 10.00

X _e	$\lambda_{\rm D}/\lambda_{\rm V}$	R ²
0,19	1,0429	1,000
0,18	1,0475	1,000
0,17	1,0523	1,000
0,16	1,0573	1,000
0,15	1,0625	1,000
0,14	1,0680	1,000
0,13	1,0735	1,000
0,12	1,0790	0,999
0,01	1,0870	0,006

Fonte: Autoria própria (2020).

Os valores de calor de dessorção para o processo de secagem das folhas de leucena nas temperaturas de 313,15 K, 323,15 K, 333,15 K foram por fim obtidos, e estão ilustrados na figura 4, juntamente com os valores do calor de vaporização e o líquido de dessorção. Os cálculos desses últimos foram realizados por meio das equações (5) e (6) respectivamente.





Figura 4 – Calores de dessorção total, líquido de dessorção e de vaporização



Na figura 4 temos, portanto, a representação do comportamento do calor de dessorção em função da umidade de equilíbrio. Ao observar está figura, é possível notar que ao apresentar um aumento da umidade de equilíbrio, o calor de dessorção aproxima-se do calor de vaporização da água à 373,15 K. Isso ocorre porque em níveis de maiores concentração de água, a ligação existente entre essas moléculas se tornam enfraquecidas (AVIARA; AJIBOLA, 2002).

Os valores do calor total de dessorção variaram de 1747,20 a 1676,32 KJ/Kg para umidade de 0,01 e 0,19 (b.s.) respectivamente, demonstrando que a quantidade de energia empregada para remover uma unidade de massa de água durante o processo de secagem, aumentou com a redução do teor de água. Sendo assim, com o aumento do teor de umidade, há a diminuição do calor de dessorção devido a menor interação das moléculas de água. Portanto, quanto menor o teor de umidade presente na folha de leucena, mais energia será requerida para evaporar a água que se encontra ligada a estrutura biológica da amostra. Esses resultados vão de encontro aos apresentados para as folhas de salsinha (*Petroselinum crispum*) (CORRÊA FILHO, 2018), para as cascas e folha de laranja *Citrus sinensis* (BEJAR; MIHOUBI; KECHAOU, 2012) e em frutos do camblé (COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2013).

CONCLUSÃO

As isotermas de dessorção para as folhas de leucena secas nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 335,15 K foram obtidas, sendo o modelo de Adam e Shove o que apresentou os melhores parâmetros de adequação aos dados experimentais. Conclui-se que conforme há um acréscimo na umidade relativa, o valor da umidade de equilíbrio também aumenta.

O calor total de dessorção, assim com o calor isotérico líquido de dessorção e de vaporização foram passiveis de cálculo, sendo observado que um aumento na umidade de equilíbrio é acompanhada pelo decremento do calor de dessorção, que apresentou variação de 1747,20 a 1676,32 KJ/Kg para o intervalo de umidade estabelecido entre umidade de 0,01 e 0,19 (b.s.).

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação Araucária.

REFERÊNCIAS





ANDRADE, R. D. P.; LEMUS, R. M.; PÉREZ, C. E. C. Models of sorption isotherms for food : uses and limitations. **VITAE**, v. 18, n. 3, p. 325–34, 2011.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 107–113, 2002.

BEJAR, A. K.; MIHOUBI, N. B.; KECHAOU, N. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (Citrus sinensis) peel and leaves. **Food Chemistry**, v. 132, p.1728–1735, 2012.

BROKKER, D.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. Drying and Storage Of Grains and Oilseeds. New York: Springer, 1992.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc., v. 60, n. 2, p. 309–319,1936.

CARR, D. S.; HARRIS, B. L. Solutions for maintaining constant relative humidity. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, p.2014–2015, 1949.

CASTILLO, M. D. et al. Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. Journal of Food Engineering v.60, p. 343–348, 2003.

CHEN, C. Sorption Isotherms of Sweet Potato Slices. **Biosyst Eng.**, v. 83, n. 1, p. 85–95, 2002.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1 - a review. **Jornaul Food Technol.**,v.13, p. 159–174, 1978.

CHOWTIVANNAKUL, P.; SRICHAIKUL, B.; TALUBMOOK, C. Antidiabetic and antioxidant activities of seed extract from Leucaena leucocephala (Lam.) de Wit. **Agriculture and Natural Resources**, v. 50, p. 357–361, 2016.

CORRÊA FILHO, L. C. et al. Post-harvest of parsley leaves (Petroselinum crispum): Mathematical modelling of drying and sorption processes. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 131–136, 2018.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. Isotermas de dessorção e calor isostérico dos frutos de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 412–418, 2013.





DRUMOND, M. A.; RIBASKI, J. Leucena (Leucaena leucocephala): leguminosa de uso múltiplo para o semiárido brasileiro, 2010. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/880169/leucenaleucaena-leucocephala-leguminosa-de-uso-multiplo-para-o-semiarido-brasileiro. Acesso em: 27 ago. 2019.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal Research of the National Bureau of Standards**, v. 81, n. 1, p. 89–96, 1976.

NIRMAL, N. P.; BENJAKUL, S. Inhibition of melanosis formation in Pacific white shrimp by the extract of lead (Leucaena leucocephala) seed. **Food Chemisty**, v. 128, n. 2, p. 427–432, 2011.

OSWIN, C. The kinetics of packing life III the isotherm. **Journal of Chemical Industrial**, v. 65, p. 419–423, 1946.

OTHMER, D. F. Correlating Vapor Pressure and Latent Heat Data. Industrial Engineering Chemistry, v. 32, n. 6, p. 841–856, 1940.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P.R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra Bartlett (Pyrus sp.) com e sem desidratação osmótica. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 21, n.1, p. 73–77, 2001.

SINGH, M. K. et al. Novel lipase from basidiomycetes Schizophyllum commune ISTL04, produced by solid state fermentation of Leucaena leucocephala seeds. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 110, p. 92–99, 2014.

SMITH, E. The sorption of water vapor by high polymers. **Journal of Chemical Industrial**, v. 69, p. 646–651, 1947.

SOUSA, F. C. et al. Isotermas de dessorção de folhas in natura de juazeiro e mororó. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 44, n. 3, p. 304–310, 2014.