

ISOTERMAS E CALOR ISOSTÉRICO DE SUBPRODUTOS DA UVA (*VITIS VINIFERA*)

C.F. GONÇALVES¹, K.M. DEAMICI¹, A.B. ARGENTA², L.C. de OLIVEIRA³, G.S. ROSA⁴, E.G. de OLIVEIRA^{5*}

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos

² Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

³ Universidade Federal do Pampa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia

⁴ Universidade Federal do Pampa, Curso de Engenharia Química,

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos

*E-mail para contato: elizangela.oliveira@ufrgs.br

RESUMO – Os subprodutos do processamento do vinho representam um problema de descarte devido ao volume gerado. O bagaço de uva se destaca pelo elevado teor de compostos fenólicos, fibras, além de ser fonte de compostos e nutrientes. O estudo das isotermas de sorção é importante para otimizar as condições de secagem do produto, assim como a sua estabilidade durante a armazenagem. O objetivo do trabalho foi avaliar as isotermas de dessorção do bagaço de uva das variedades *Carbenet franc* e *Tannat* nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. Os modelos de BET e GAB foram utilizados para ajuste dos dados experimentais e o calor isostérico de sorção foi determinado a partir da equação de *Clausius-Clayperon*. As isotermas apresentaram comportamento sigmoideal característico para este tipo de produto. Os modelos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, bons coeficientes de determinação e baixo valor para erro. A equação de *Clausius-Clayperon* se mostrou adequada para o cálculo do calor isostérico de sorção.

1. INTRODUÇÃO

Estudos relacionados ao plantio de uva são direcionados para se obter uma base da produção atual que esse setor apresenta no Brasil. Em termos de volume, foram colhidos 1.455.809 ton de uva em todo o território brasileiro, sendo o Rio Grande do Sul responsável por 840.225 ton, aproximadamente 58% da produção total de uvas colhidas em todo território brasileiro referente à safra de 2012 (Mello, 2013).

A constante produção de derivados da uva, principalmente de vinhos, gera uma quantidade de subprodutos (bagaço de uva) que pode chegar até 25% do beneficiamento total do produto. O bagaço de uva representa para as vinícolas um problema ambiental de descarte devido ao grande volume gerado, o qual é considerado fonte potencial de compostos e nutrientes podendo ser aproveitados para elaboração de novos produtos (Shieber *et al.*, 2001).

Dentre as alternativas para o aproveitamento desse subproduto destaca-se o processo de secagem, que envolve a retirada parcial de água do material através da transferência simultânea de calor do ar para o material e de água, por meio de fluxo de vapor, do material para o ar (Andrade *et al.*, 2006). Neste processo, é de suma importância o conhecimento da relação de equilíbrio termodinâmico entre o sistema composto pelo material sólido e o ar (Goneli, 2008).

O estudo das isotermas de sorção, também denominadas isotermas de equilíbrio, permite caracterizar o equilíbrio termodinâmico, pois estas descrevem a relação de equilíbrio entre o teor de umidade de um material e a umidade relativa (UR) do ambiente, a uma dada temperatura. A variação no teor de água no sólido ocorre até que a pressão de vapor do sólido e a pressão de vapor do ar circundante se tornem iguais. Assim, a umidade de equilíbrio (X_e) do material pode ser atingida por acréscimo (adsorção - a partir do estado seco) ou perda (dessorção - a partir do estado úmido) de umidade do material em função da umidade relativa do meio (Bhandari *et al.*, 2008; Marinos-Kouris *et al.*, 2006).

Vários métodos vêm sendo utilizados para determinação das isotermas de sorção de alimentos e produtos agrícolas. O método gravimétrico, que envolve a utilização de soluções salinas saturadas ou soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações para manter a umidade relativa constante, tem sido considerado preferível para obtenção das isotermas de sorção (Iguaz *et al.*, 2007).

O conhecimento do calor isostérico em função da umidade de equilíbrio é essencial nos estudos de secagem, armazenamento de produtos agrícolas e capaz de estimar as necessidades energéticas do processo de secagem. Através do calor isostérico pode-se estimar a quantidade mínima de calor requerida para remover uma quantidade de água e obter-se algumas deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que acontecem na superfície dos alimentos. O calor isostérico é uma propriedade termodinâmica de sorção de água crucial na análise do fenômeno de transferência de calor e de massa (CAMPOS *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2008).

Sendo assim, o desenvolvimento do trabalho teve como objetivo avaliar as isotermas de dessorção do bagaço de uva fermentado das variedades *Carbenet franc* e *Tannat*, nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, além de calcular o calor isostérico de dessorção.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Matéria-Prima

O subproduto utilizado neste trabalho foi o bagaço de uva fermentado das variedades *Carbenet franc* e *Tannat* proveniente da safra 2011/2012, fornecido por uma Vinícola localizada na cidade de Bagé – RS. O subproduto foi armazenado em sacos plásticos e acondicionado à temperatura de -18°C em freezer localizado no Laboratório de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa. E antes da realização dos experimentos as amostras foram descongeladas em refrigerador a aproximadamente 4°C por 24h.

2.2 Isotermas de Sorção

As amostras *in natura* foram imersas em solução de sorbato de potássio 20% (p/v) por um período de 60 min, para evitar a proliferação de micro-organismos. Após, foram retiradas e colocadas em papel toalha por 15 min, em temperatura ambiente, de forma a retirar o excesso de umidade do material. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas quanto à umidade, a qual foi determinada pelo método da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1995).

As isotermas foram realizadas através do método gravimétrico estático, em triplicata, com soluções ácidas em onze diferentes concentrações, garantindo assim uma ampla faixa de variação de umidade relativa. Foram utilizados recipientes de vidro com 7 cm de altura e 6 cm de diâmetro, hermeticamente fechados, garantindo assim uma atmosfera constante. No interior dos recipientes, além do suporte plástico para inserção da amostra, continham as soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, variando de 0,20 até 0,70 kg.kg⁻¹. A massa inicial de amostra do bagaço de uva *in natura* utilizada foi de aproximadamente 3 g.

O sistema, apresentado na Figura 1, permaneceu em estufa, nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C até que a condição de equilíbrio fosse atingida, sendo realizadas pesagens periódicas em balança analítica com precisão de 0,0001.



Figura 1 – Aparato para determinação das isotermas de sorção.

Com a condição de equilíbrio estabelecida, foi realizada a análise de umidade pelo método da estufa a 105°C por 24h, seguindo o método da AOAC (1995).

2.3 Metodologia de Cálculo

Para o ajuste das isotermas de dessorção foram aplicados os modelos de BET e GAB, Equações 1 e 2 respectivamente, possibilitando obter os valores da umidade de monocamada (X_m) e o valor da umidade de equilíbrio (X_e) bem como os demais parâmetros de cada modelo.

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_B \cdot UR}{(1-UR) \cdot (1-UR+C_B+UR)} \quad (1)$$

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_G \cdot K \cdot UR}{(1-K \cdot UR) \cdot (1-K \cdot UR+C_G \cdot K \cdot UR)} \quad (2)$$

em que (X_e) é a umidade de equilíbrio do material ($kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$), (X_m) a umidade da monocamada do material ($kg_{\text{água}}/kg_{\text{sólido seco}}$), (UR) é a umidade relativa do ar e C_B , C_G e K

são parâmetros associados às entalpias de sorção na monocamada e multicamada, respectivamente.

Os parâmetros das equações foram determinados através de análises de regressões não lineares, pelo método de quasi-Newton, através de um *software* estatístico. O coeficiente de determinação (R^2), foi o critério de escolha para o melhor ajuste das equações avaliadas, para definir as isotermas de sorção de bagaço de uva. Além do R^2 , também foi avaliado o valor da raiz quadrada do erro médio (RQEM).

Para determinação do calor isostérico de dessorção utilizou-se a Equação de *Clausius-Clayperon*, Equação 3, a qual relaciona a mudança da umidade relativa do ar com a temperatura, onde plotando-se $\ln(UR)$ versus $1/T$, para uma umidade específica, determina-se a inclinação da reta, que equivale a $-q_{st}/R$. O calor isostérico total de sorção no alimento (q_t) é definido como o calor isostérico líquido de sorção ($-q_{st}$) mais o calor de vaporização da água pura (ΔH_{vap}), a uma dada temperatura, conforme Equação 4 (LEMUS, 2008):

$$q_{st} = -R \cdot \frac{\partial \ln(UR)}{\partial (1/T)} \quad (3)$$

$$q_t = q_{st} + \Delta H_{vap} \quad (4)$$

em que q_{st} é o calor isostérico líquido de sorção (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), UR é a umidade relativa do ar, T é a temperatura absoluta (K), q_t é o calor isostérico total de sorção (kJ/mol) e ΔH_{vap} é o calor de vaporização da água (kJ/mol).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A umidade inicial das amostras das variedades *Cabernet franc* e *Tannat*, determinada pelo método da AOAC (1995), resultou em $61,87 \pm 0,76 \%$ e $65,31 \pm 0,93 \%$ de umidade em base úmida, respectivamente.

A Figura 2 apresenta as isotermas de equilíbrio, que relacionam a umidade de equilíbrio (X_e) das amostras com a umidade relativa do ar (UR), determinadas para o bagaço de uva das variedades *Cabernet franc* e *Tannat*, respectivamente.

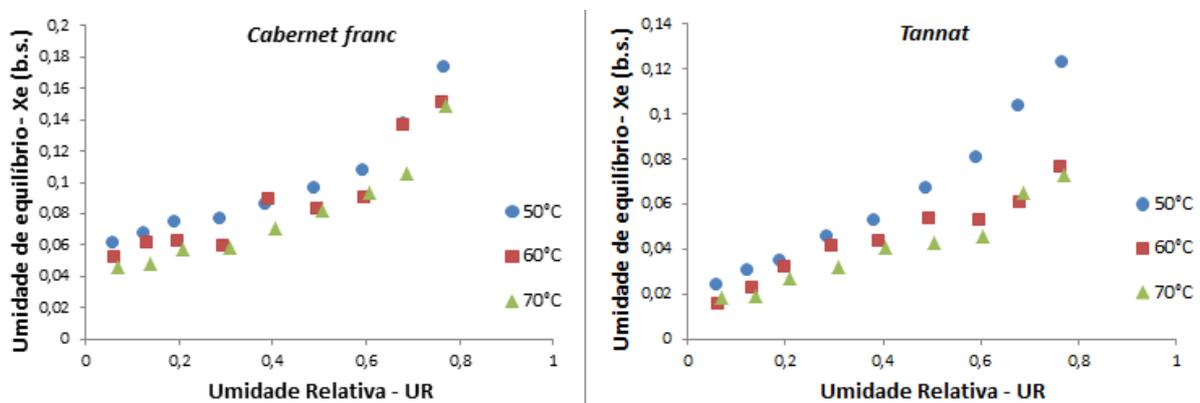


Figura 2 – Isotermas de equilíbrio para o bagaço de uva nas temperaturas estudadas.

Observa-se que as curvas apresentaram comportamento sigmoidal típico para isotermas de alimentos. Pode-se observar que para um valor de UR constante, o aumento da temperatura provocou redução na umidade de equilíbrio, como esperado. No estudo realizado por Lemus *et al.* (2008) pode-se observar o mesmo comportamento para determinação das isotermas de equilíbrio de alga vermelha *Gracilaria*, onde foi verificado que o conteúdo de umidade de equilíbrio aumentou a medida que a temperatura diminuiu.

Luz *et al.* (2006) observaram valores de umidade de equilíbrio para as isotermas de farelo de soja variando de 0,034 a 0,240 para 50 °C, de 0,029 a 0,233 para 60 °C e 0,023 a 0,221 para 70 °C. Pode-se verificar então, que com o aumento da temperatura do ar, a umidade de equilíbrio do farelo de soja sofre pequena redução no valor da umidade de equilíbrio.

No presente trabalho, pode-se ainda verificar que quando comparadas as duas variedades, *Cabernet franc* e *Tannat*, a segunda apresentou umidade de equilíbrio inferior para as três temperaturas estudadas. Isso se deve ao fato dessa amostra possuir menos sementes, o que facilita o processo de secagem e, conseqüentemente, de redução de umidade. A amostra da variedade *Cabernet franc* apresentava uma parcela de sementes em sua composição, dificultando a remoção de umidade.

Com os dados de isotermas obtidos, realizou-se uma regressão não linear através do método dos mínimos quadrados, utilizando os modelos de GAB e BET. Os resultados dos ajustes para as temperaturas estudadas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos nos ajustes para cada modelo e temperatura de estudo.

<i>Cabernet franc</i>							
Modelos		GAB			BET		
Temperatura (°C)		50	60	70	50	60	70
	X_m	0,057	0,050	0,041	0,046	0,041	0,035
Parâmetros	C	6242341,7	564924,7	99175139,9	6320979,1	1832407,8	6144189
	K	0,865	0,882	0,922	-	-	-
R^2 (%)		99,2	96,6	97,6	92,4	92,7	94,6
RQEM (%)		0,44	0,85	0,80	1,33	1,31	1,00
<i>Tannat</i>							
Modelos		GAB			BET		
Temperatura (°C)		50	60	70	50	60	70
	X_m	0,053	0,041	0,024	0,039	0,031	0,024
Parâmetros	C	10,992	14,643	28,612	45,977	38,527	55,874
	K	0,742	0,593	0,897	-	-	-
R^2 (%)		99,3	99,3	99,4	95,4	93,9	96,6
RQEM (%)		0,69	0,77	0,98	1,81	1,41	2,45

Pode-se observar na Tabela 1 que os valores obtidos para umidade na monocamada (X_m) se mostraram coerentes, pois diminuíram com o aumento da temperatura. Estes valores são importantes para saber as condições estáveis de conservação do material, pois indicam a quantidade de água que está fortemente adsorvida nos sítios do mesmo.

No trabalho desenvolvido por Lemus *et al.* (2008) onde estudou-se as isotermas de equilíbrio da alga vermelha *Gracilaria*, foi obtido o valor de X_m igual 0,056 utilizando-se o modelo BET para a temperatura de 40°C. Já Martins *et al.* (2004), obteve X_m de 0,045 utilizando o modelo GAB e temperatura de 60°C para isotermas de cebola (*Allium cepa L.*). Estes estudos confirmam a coerência dos valores obtidos no presente trabalho.

Através do coeficiente de determinação (R^2) verificou-se bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. A equação de GAB foi escolhida para o cálculo do calor de dessorção em função da umidade por ter apresentado alto coeficiente de determinação (>0,96) e baixo valor para o erro (<10%).

A equação de *Clausius-Clapeyron* mostrou-se adequada para a previsão do calor de dessorção do resíduo da vinificação, com valores de R^2 superiores a 0,92 %. Pode-se analisar na Figura 3 que para ambas as variedades de bagaço, em conteúdos de umidade mais elevados, o valor obtido para o calor de dessorção foi menor, pois quanto mais água está presente no material, menor é a energia de ligação entre as moléculas do sólido e da água, não sendo necessária grande quantidade de calor para promover a remoção desta água.

O mesmo foi observado por Leite *et al.* (2004), na determinação do calor de dessorção de duas variedades de banana, pois à medida que o seu conteúdo de água diminui, se fez necessário uma maior quantidade de calor para se retirar mais água deste.

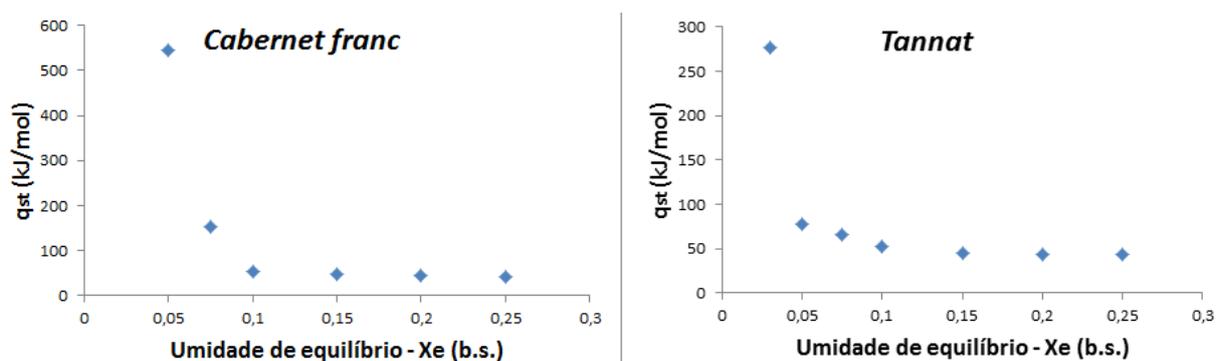


Figura 3 - Calor de dessorção em função da umidade de equilíbrio.

No estudo realizado por Resende *et al.* (2006) e no desenvolvido por Lemus *et al.* (2008) para obtenção do calor de dessorção de grãos de feijão e da alga vermelha *Gracilaria*, respectivamente, foi observado o mesmo comportamento, em que o valor do calor de dessorção, ou seja, da energia necessária para remover água do produto, diminuiu com o aumento do conteúdo de umidade, como já esperado para grãos, legumes, frutas e algas.

5. CONCLUSÃO

As isotermas de equilíbrio obtidas pelo método gravimétrico estático nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C apresentaram comportamento característico das isotermas obtidas para produtos alimentícios. Observou-se que o aumento da temperatura influencia na redução da umidade de equilíbrio. O modelo de GAB foi o que melhor se ajustou para todas as temperaturas estudadas, com elevado valor para R^2 ($>0,96$) e baixo valor de REQM ($<10\%$). A equação de *Clausius-Clapeyron* se mostrou adequada para previsão do calor de desorção, pois verificou-se que quando há menor quantidade de água no material mais calor é necessário para remover esta água, como já esperado.

6. NOMENCLATURA

Símbolo	Notação	Unidade
C_B	Constante de modelo	[-]
C_G	Constante de modelo	[-]
K	Constante de modelo	[-]
q_{st}	Calor isostérico líquido de sorção	[kJ/mol]
q_t	Calor total de sorção	[kJ/mol]
R	Constante universal dos gases	[kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹]
ΔH_{vap}	Calor de vaporização da água	[kJ/mol]
T	Temperatura absoluta	[K]
U	Umidade base úmida	[-]
UR	Umidade Relativa	[-]
X_e	Umidade de equilíbrio	[kg kg ⁻¹]
X_m	Umidade de monocamada	[kg kg ⁻¹]

7. REFERÊNCIAS

ANDRADE, E. T.; CORREA, P. C.; TEIXEIRA, L. P.; PEREIRA, R. G.; CALOMEN J. de F. Cinética de secagem e qualidade de sementes de feijão. *Engev.*, v. 8, n. 2, p. 83-95, 2006.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (A.O.A.C.) (1995), *Off. Meth. Anal.*, ed. 14, 1995.

BHANDARI, B. R.; ADHIKARI, B. P. Water activity in food processing and preservation. In: CHEN, X. D.; MUJUMDAR, A. S. *Drying Technologies in Food Processing*. Blackwell Publishing Ltd, p. 55-86, 2008.

CAMARGO, U. A.; MAIA, J. D. G.; RITSCHER, P. Embrapa Uva e Vinho - Novos cultivares brasileiras de uva. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA – Uva e vinho). Editora Embrapa, 1ª ed. Bento Gonçalves – RS, 2010.

CAMPOS, A. R. N.; SILVA, F. L. H.; GOMES, J. P.; OLIVEIRA, L. S. C.; OLIVEIRA, M. M. Isotermas de adsorção e calor isostérico da palma forrageira enriquecida proteicamente. *Rev. Bra. Eng. Agríc. Amb.*, Campina Grande, v.13, n.6, p.734–740, 2009.

GONELI, A. L. D. Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento. Universidade Federal de Viçosa (Tese de Doutorado), p. 199, 2008.

IGUAZ, A.; VÍRSEDA, P.; Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. *J. Food Eng.*, 79, p. 794-802, 2007.

KUROZAWA, L. E.; EL-AOUAR A. A.; MURR, F. X. Obtenção de isothermas de dessorção de cogumelo in natura e desidratado osmoticamente. *Ciência Tecnol. Alime.*, v. 25, n. 4, p. 828-834, 2005.

LEMUS, R. A.; PÉREZ, M.; ANDRÉS, A.; ROCO, T.; TELLO, C. M.; VEJA, A. Kinetic study of dehydration and desorption isotherms of red alga *Gracilaria*. *LWT - Food Sci. Technol.*, 41, p. 1592-1599, 2008.

LIMA, E. E. de.; SILVA, A. S'A.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Estudo das isothermas e calor isostérico de adsorção da farinha da coroa de frade. *Rev. Bra. Eng. Agríc. Amb.*, Campina Grande, v.10, n.2, p. 163-170, 2008.

LUZ, G. R.; SOUSA, L. H. C. D.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Estudo das isothermas de equilíbrio do farelo de soja. *Ciência Tecnol. Alime.*, Campinas, v.26. n.2. p. 408-413, abr.-jun. 2006.

MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. Transport Properties in the Drying of Solids. In: *MUJUMDAR, A. S. Handbook of Industrial Drying*, Taylor & Francis Group LLC, 3ª ed., 2006.

MELLO, L. M. R. Viticultura brasileira: panorama e atuação no mercado em 2012. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA – UVA e vinha). Bento Gonçalves – RS, 2013.

PACHECO, A. C. W.; LUZ, G. R.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. R. Determinação das isothermas de equilíbrio na adsorção da ração de peixe. In: VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, Minas Gerais, 2009.

PARK K. J.; BIN A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isothermas de sorção e modelagem matemática para a pêra *bartlett* (*pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. *Ciência. Tecnol. Alime.*, v. 21, n. 1, p.73-77, 2001.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isothermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Ciência. Tecnol. Alimen.*, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.

SHIEBER, D. F.; STINTZING, C.; CARLE, R. By-products of Plant Food Processing as Source of Functional Compounds-Recent Developments. *Trend Food Sci Technol.*, v. 12, p. 401-413, 2001.