

## AJUSTE DE ISOTERMAS DE SORÇÃO DE SEMENTES DE CULTIVARES DE FEIJOEIRO<sup>1</sup>

FABIANA GONÇALVES FRANCISCO<sup>2</sup>, ROBERTO USBERTI<sup>3</sup>, JULIANA TOFANO DE CAMPOS LEITE TONELI<sup>4</sup>

**RESUMO** - É possível estabelecer uma relação entre o teor de água livre na semente e sua conservação, expresso pela atividade de água, através da relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio na semente e a pressão de vapor de água pura, à mesma temperatura. Uma isoterma é uma curva que descreve a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes da semente e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma temperatura específica. O objetivo deste trabalho foi estudar as isotermas de sorção para sementes de feijoeiro dos cultivares Tibatã e Una. Os graus de umidade das sementes foram ajustados, antes do armazenamento, em dessecadores com sílica gel ou através de reidratação sobre água. Para o controle da quantidade de água removida ou absorvida, as subamostras foram pesadas periodicamente, sendo o processo encerrado ao ser atingido o peso correspondente ao grau de umidade final desejado para cada tratamento. Foram realizadas determinações de umidade e de atividade de água e utilizados diferentes modelos de equações empíricas que correlacionam dados experimentais das isotermas de sorção em materiais biológicos. O melhor ajuste das isotermas de sorção foi alcançado pelos modelos de Oswin e Peleg para sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una, respectivamente.

Termos para indexação: atividade de água, grau de umidade, umidade de equilíbrio, modelos matemáticos.

### ADJUSTMENT OF SORPTION ISOTHERMS FOR SEEDS OF *Phaseolus vulgaris* CULTIVARS

**ABSTRACT** - It is feasible to establish a relationship between free water and seed conservation, through seed water and pure water vapour pressures, at the same temperature. A sorption isotherm describes the equilibrium of an amount of water sorbed by seed components and the vapour pressure or relative humidity, at a specific temperature. The main aim of this work was to analyze sorption isotherms for two *Phaseolus vulgaris* cultivar seeds. Seed moisture contents were adjusted, prior to storage, either by dehydration in desiccators over silica gel or rehydration over water. Seed sub sample weights were recorded periodically to control the amounts of removed or sorbed water. When corresponding weights to the desired seed moisture contents had been achieved, the process was over. Seed moisture content and water activity determinations were carried out and different empirical equation models were used aiming at correlating experimental data of sorption isotherms of the seed samples. The best fit of the sorption isotherms was achieved through the Oswin 2-parameter model and Peleg 4-parameter model for seeds of the Tibatã and Una cultivars, respectively.

Index terms: water activity, seed moisture content, equilibrium relative humidity, mathematical models.

<sup>1</sup> Submetido em 03/05/2006. Aceito para publicação em 22/08/2006. Projeto financiado pela FAPESP; extraído da Tese de Doutorado do primeiro autor;

<sup>2</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup>, Doutora em Engenharia Agrícola, UNICAMP/FEAGRI/Tecnologia Pós-colheita, Caixa Postal 6011, 13083-970, Campinas, SP;

<sup>3</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup>, PhD., CDA/SAA; Professor Colaborador da UNICAMP/FEAGRI/Tecnologia Pós-Colheita., Campinas, SP. usberti@cati.sp.gov.br

<sup>4</sup> Eng. Agrícola, Doutoranda em Engenharia de Alimentos, UNICAMP/FEA, Campinas/SP.

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de feijão, respondendo por 16,3% da produção mundial, e a comercialização de sementes tem exigido das empresas produtoras a adoção de moderna tecnologia para a manutenção de altos graus de pureza física, germinação e sanidade.

O feijoeiro representa o terceiro produto em área semeada e o quarto em valor de produção agrícola (CONAB, 2005). O esforço da pesquisa em obter melhores níveis de produtividade e garantir o abastecimento interno do produto é justificado pela importância social do feijão, como alimento substituto de proteínas e rico em ferro e pelo consumo generalizado da população brasileira.

Para se reduzir ao mínimo o processo de deterioração, as sementes devem ser armazenadas adequadamente, garantindo assim a manutenção de estoque regulador para os anos subsequentes de baixa produção.

Como todo material higroscópico, as sementes cedem ou absorvem água do ar que as envolve; assim, se a pressão de vapor de água na semente for menor do que a do ar ocorre a absorção de umidade (sorção) e, no caso inverso, a semente cede água para o ar (dessorção). Quando a pressão de vapor de água da superfície da semente se iguala à pressão do ar ambiente, obtém-se a umidade de equilíbrio (Nellist e Hugues, 1973).

Por serem altamente higroscópicas, as sementes têm comportamento diferenciado nas isotermas de sorção. Sementes ricas em óleo apresentam graus de umidade de equilíbrio mais baixos em relação às sementes amiláceas, quando armazenadas em condições ambientais semelhantes, pois absorvem menos água, por serem hidrófobas (Brooker et al., 1992).

Resultados semelhantes foram obtidos por Benedetti e Jorge (1987) em sementes de amendoim (alto teor de lipídios), que apresentaram menor umidade de equilíbrio comparativamente às sementes de arroz, milho, soja e trigo, a uma mesma temperatura. Chung e Pfof (1967) verificaram que, para sementes de milho, entre os graus de umidade de 4 e 20%, a 31°C, o calor de sorção/dessorção situava-se entre 10,5 e 16 kcal.mol<sup>-1</sup>. A temperatura tem efeito significativo no grau de umidade de equilíbrio. Em milho, a umidade de equilíbrio à umidade relativa do ar (UR) de 70% é 15,6%, a 4,4°C e 10,3%, a 60°C. Outras espécies apresentam similaridade no comportamento, sendo que um aumento na temperatura, a uma UR constante, diminui o grau de umidade de equilíbrio (Brooker et al., 1992).

Existem diversas equações empíricas que correlacionam dados experimentais das isotermas de sorção de materiais biológicos, através de modelos matemáticos. O objetivo deste trabalho foi estudar o ajuste matemático de isotermas de sorção para sementes de feijoeiro dos cultivares Tibatã e Una.

## MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Tecnologia Pós-Colheita da Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, SP, no período de março de 2002 a dezembro de 2005.

Os graus de umidade das sementes de feijoeiro, dos cultivares Tibatã (tipo carioca) e Una (preto) foram ajustados, a partir de seu valor inicial, em diferentes níveis antes do armazenamento, usando-se dessecatadores com sílica gel, constantemente regenerada ou através de reidratação sobre água (camada de água de 4cm em sua parte inferior), ambos a 25°C. Para o controle da quantidade de água removida ou sorvida durante a secagem ou reidratação das sementes, as subamostras foram pesadas periodicamente. O processo foi encerrado ao ser atingido o peso correspondente ao grau de umidade final desejado para cada tratamento.

Para os testes de germinação foram utilizadas quatro subamostras de 50 sementes para cada cultivar, que foram colocadas entre folhas de papel toalha umedecidas com água destilada, e em seguida encaminhadas para germinar em alternância de temperaturas de 20-30°C (BRASIL, 1992). As contagens foram realizadas após 5 e 9 dias do início do teste, considerando-se como germinadas as sementes que emitiram a radícula, conforme critério adotado por Dickie e Smith (1995).

Para a análise estatística, os valores de porcentagens de germinação foram transformados em probit, de acordo com Baker e Nelder, (1978).

A equação utilizada para se obter os graus de umidade desejados foi a adotada por Valentini (1992), a saber:  $M_f = ((P_{Bi}-T)*M_i + 100*(P_{Bf}-P_{Bi})) / (P_{Bf}-T)$  onde:  $M_f$  = grau de umidade final (% , b.u.);  $P_{Bi}$  = massa bruta inicial em gramas;  $T$  = tara do saco de filó;  $M_i$  = grau de umidade inicial (% , b.u.);  $P_{Bf}$  = massa bruta final em gramas.

Após um período de quatro dias para homogeneização, o grau de umidade das sementes foi determinado, utilizando-se o método da estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  por 24 horas, com duas subamostras de 5g por repetição (BRASIL, 1992).

A determinação da atividade de água ( $A_w$ ) foi realizada na Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, utilizando-

se um higrômetro com resolução de  $0,01A_w$ , empregando a técnica do ponto de orvalho em espelho resfriado (Aqualab, 1997). Este equipamento é acoplado a um banho termostatizado, de marca Brookfield, modelo TC 500, com resolução de  $0,1^\circ\text{C}$ . As determinações foram feitas a  $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$ , usando-se três subamostras de sementes moídas para cada grau de umidade.

As equações empíricas usadas para correlacionar as isotermas de sorção das sementes foram:

1. Modelo de Peleg: modelo empírico de quatro parâmetros que visa conjugar duas tendências em uma equação (Peleg, 1993):

$$X_{eq} = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2}$$

onde:  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $n_1$  e  $n_2$  = constantes.

As restrições para esta equação são que  $n_1 < 1$  e  $n_2 > 1$ ;

2. Modelo de Bet (Brunauer, Emmet e Teller): Analisando aspectos da natureza química da umidade foi proposto, para camadas polimoleculares:

$$X_{eq} = \frac{(X_m C \cdot a_w) \cdot [1 - (n+1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}]}{(1 - a_w) \cdot [1 + (C-1) \cdot a_w - C \cdot a_w^{n+1}]}$$

onde:  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $X_m$  = teor de água na monocamada molecular ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $C$ ,  $n$  = constantes (Park e Nogueira, 1992).

3. Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer): equação tripamétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção das sementes, até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é descrita segundo Van Der Berg (1984), como:

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$$

onde:  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $X_m$  = teor de água na monocamada molecular ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $C$ ,  $K$  = constantes de adsorção.

4. Modelo de Langmuir: ao considerar as condições de equilíbrio aplicadas à água livre, Langmuir (1918) propôs a equação:

$$X_{eq} = \frac{XM \cdot C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w}$$

onde:  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $XM$  = teor de água da monocamada ( $\text{kgw/kgs}$ );  $C$  = constante de sorção.

5. Modelo de Halsey: modelo desenvolvido por Halsey (1985) para a condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície, como segue:

$$a_w = \exp\left(\frac{-A}{X_{eq} B}\right)$$

onde:  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $A$ ,  $B$  = constantes.

6. Modelo de Oswin: baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal, sendo um modelo empírico, definido por Chinnan e Beauchat (1985) como:

$$X_{eq} = A \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^B$$

onde:  $X_{eq}$  = teor de água de equilíbrio ( $\text{kg.kg}^{-1}$ );  $A_w$  = atividade de água, adimensional;  $A$ ,  $B$  = constantes.

A avaliação do ajuste de cada modelo foi realizada pelo desvio relativo entre os dados experimentais e os valores estimados pelos diferentes modelos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das porcentagens iniciais de umidade das sementes dos cultivares de *Phaseolus vulgaris* L., a saber, 13,61 (Tibatã) e 12,35 (Una), foi realizada a secagem em dessecadores com sílica gel para obtenção dos graus de umidade mais baixos (3,28 e 3,14%, respectivamente), como se observa na Figura 1.

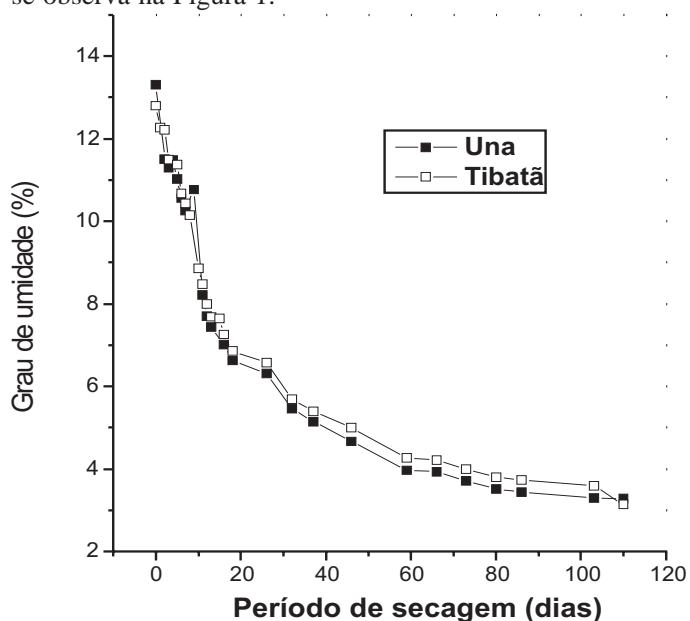


FIGURA 1. Graus de umidade e períodos de secagem de sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una, em sílica gel à  $25^\circ\text{C}$ .

A germinação das sementes praticamente não foi alterada com a obtenção desses baixos valores de umidade, pois os valores obtidos foram semelhantes para todas as subamostras de controle nas diferentes umidades testadas, variando de 98 a 89% e de 97 a 94% para Tibatã e Una, respectivamente (Tabela 1).

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ellis et al. (1988) para sementes de quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), girassol (*Helianthus annuus* L.) e linhaça (*Linum usitatissimum* L.), mostrando que reduções do grau de umidade nesses níveis não acarretam danos às sementes. Além disso, Hong e Ellis (1992), trabalhando com sementes de cevada (*Hordeum vulgare* L.) e vigna (*Vigna radiata* (L.) R. Wilczek.), secas a níveis de umidade entre 3% e 16% e armazenadas hermeticamente durante seis meses a 29°C, verificaram que nem a secagem nem o armazenamento hermético resultaram em redução de viabilidade das sementes.

Uma redução no grau de umidade da semente abaixo do grau de umidade crítico (5%) pode causar danos à viabilidade da semente. Porém, estudos têm mostrado que não existe efeito prejudicial induzido pela ultra-secagem em sementes de algumas espécies e que a capacidade de armazenagem de sementes ultra-secas melhorou após 10 anos de armazenamento (Wang et al., 2001)

As atividades de água detectadas (Tabela 2) revelam que as sementes dos cultivares testados apresentaram composições químicas diferentes. O conhecimento de isotermas de umidade de equilíbrio higroscópico das sementes é essencial por estarem diretamente ligadas ao armazenamento, secagem e comercialização (Roa e Rossi, 1977).

A determinação e os módulos dos erros relativos médios foram testados nos modelos de Bet (Brunauer, Emmet e Teller), Bet Linear; Gab (Guggenheim, Anderson e de Boer), Halsey,

**TABELA 1. Resultados médios de germinação (G, %) de sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una, com diferentes graus de umidade (GU, %, base úmida), após secagem em sílica gel e reidratação sobre água a 25°C. P = germinação em probit; \* grau de umidade inicial.**

Tibatã			Una		
GU	G	P	GU	G	P
*13,65	98,0	2,10	*12,35	97,0	1,89
10,82	98,0	2,10	9,79	95,0	1,65
9,67	97,0	1,89	9,05	99,5	2,49
8,48	94,0	1,56	7,19	96,0	1,76
6,9	95,5	1,70	5,42	91,0	1,34
3,28	89,0	1,23	3,14	94,0	1,56

**TABELA 2. Valores de atividade de água ( $A_w$ ) e graus de umidade de sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una.**

Cultivar	GU (%)	$A_w$
Tibatã	3,28	0,286
	6,9	0,354
	8,48	0,361
	9,67	0,372
	10,82	0,456
	13,61	0,627
	15,57	0,712
Una	16,65	0,725
	3,14	0,344
	5,42	0,370
	7,19	0,391
	9,05	0,433
	9,79	0,375
	12,35	0,540
	13,43	0,632
	15,12	0,695
	17,26	0,758

Oswin, Langmuir e Peleg. As curvas de sorção para os dois cultivares foram melhor ajustadas pelos modelos de dois e quatro parâmetros (Oswin para o Tibatã e Peleg para o Una). A avaliação do melhor ajuste, feita pelo valor do desvio relativo entre os dados experimentais e os valores estimados (Tabela 3), mostra erro relativo de 0,94% para Tibatã e 2,38% para Una.

As dispersões entre valores experimentais e a previsão para os dois cultivares, usando os modelos matemáticos de Oswin e Peleg, são apresentadas nas Figuras 2 e 3, que representam a combinação de isotermas de sorção e desorção, dependendo se os valores foram obtidos abaixo ou acima dos graus de umidade iniciais.

**TABELA 3. Erro relativo médio nos modelos de isotermas de sorção para sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una.**

Modelo	Erro (%)	
	Tibatã	Una
BET	3,03	2,90
BET linear	10,05	9,78
GAB	4,88	4,49
PELEG	2,12	2,38*
OSWIN	0,94*	2,70
HALSEY	15,97	5,65
HENDERSON	5,33	

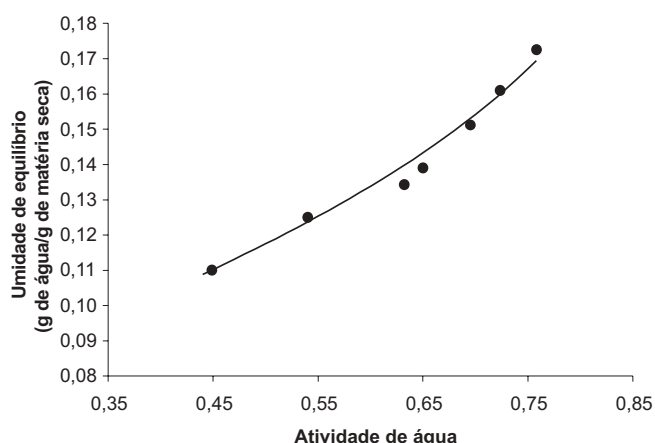


FIGURA 2. Modelo de Oswin ajustado aos valores experimentais em sementes de feijoeiro, cultivar Tibatã.

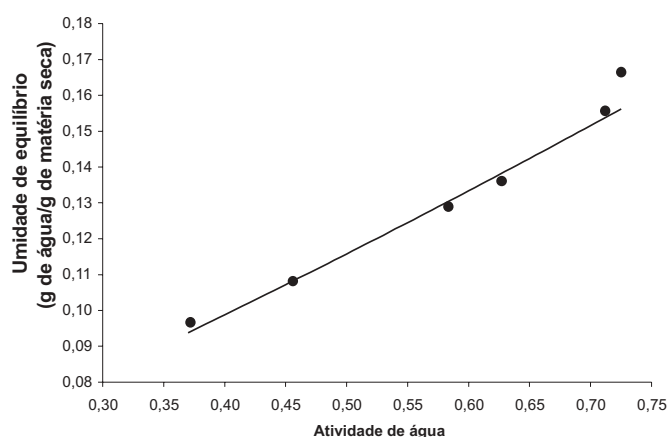


FIGURA 3. Modelo de Peleg ajustado aos valores experimentais em sementes de feijoeiro, cultivar Una.

## CONCLUSÃO

Os modelos de isotermas de sorção que apresentam melhor ajuste são os de Oswin e Peleg para sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- AQUALAB. **Analisador de atividade de água Decagon**. Brasil: ABRASEQ, 1997. 21p. (Manual, 01).
- BAKER, R.J.; NELDER, J. A. **The GLIM system. Release 3**. Oxford: Numerical Algorithms Group, 1978.
- BENEDETTI, B.C.; JORGE, J.T. Curvas de umidade de equilíbrio de vários grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.7, p.172-188, 1987.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: SNDA/DNDV/CLAV, 1992. 365p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Grain equilibrium moisture content. In: BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1992, p.67-86.

CHINNAN, M.S.; BEAUCHAT, L.R. Sorption isotherms of whole cowpeas and flours. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, London, v.18, p.83-88, 1985.

CHUNG, D.S.; PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part II. Development of the general isotherm equation. **Transactions of the American Society Agricultural Engineers**, St Joseph, v.10, p.551-554, 1967.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em 2005

DICKIE, J.B.; SMITH, R.D. Observations on the survival of seeds of *Agathis* sp. stored at low moisture contents and temperature. **Seed Science Research**, Wallingford, v.5, p.5-14, 1995.

ELLIS, R.H.; HONG, T.D.; ROBERTS, E.H. A low-moisture-content limit to logarithmic relations between seed moisture content and longevity. **Annals of Botany**, London, v.61, p.405-408, 1988.

HONG, T.D.; ELLIS, R.H. The survival of germinating orthodox seeds after desiccation and hermetic storage. **Journal of Experimental Botany**, London, v.43, p.239-247, 1992.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.46, p.1361-1403, 1918.

NELLIST, M.E.; HUGUES, M. Physical and biological processes in the drying of seed. **Seed Science and Technology**, Zürich, v.1, n. 3 p.613-643, 1973.

PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos. **Engenharia Rural**, Piracicaba, v.3, p.81-86, 1992.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Processing Engineering**, Connecticut, v.16, p.21-37, 1993.

ROA, G.; ROSSI, S.J. Determinação experimental de curvas de teor de umidade de equilíbrio mediante a medição da umidade relativa de equilíbrio. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.2, p.17-22, 1977.

VALENTINI, S.R.T. **Efeito da secagem de sementes de peroba-rosa (*Apidosperma polyneuron* M. Arg.)**. 1992. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 1992.

VAN DER BERG, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: MCKENNA, B.M. (Ed.). **Engineering and Food**. v. 1 London: Elsevier Applied Science, 1984, p.311-21.

WANG, X.F.; JING, X.M.; ZHENG, G.H. Effect of seed moisture content on seed storage longevity. **Journal of Integrative Plant Biology**, Beijing, v.43, p.551-557, 2001.

