

ARMAZENAMENTO E PROCESSAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS

CURVAS DE DESSORÇÃO E CALOR LATENTE DE VAPORIZAÇÃO PARA AS SEMENTES DE MILHO PIPOCA (*Zea mays*)

Paulo César Corrêa¹, José Helvecio Martins², Divair Christ³,
e Bárbara Heliodora Machado Mantovani⁴

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar as curvas de umidade de equilíbrio higroscópico e o calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). O teor de umidade inicial das sementes era 23% b.u. As sementes foram submetidas a dessorção, sob diversas condições de temperatura (20, 30, 40 e 50°C) e umidade relativa do ar (30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%) com três repetições, até atingirem a umidade de equilíbrio. A temperatura e a umidade relativa do ar foram controladas por meio de uma unidade condicionadora de ar "Aminco-Air". Os seguintes modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais: Henderson, Henderson modificado, Chung-Pfost, Copace e Sigma-Copace; as constantes dessas equações foram obtidas por regressão, enquanto o calor latente de vaporização foi calculado utilizando-se a equação de Henderson modificada, estimando-se uma equação empírica para calcular o calor latente de vaporização para o milho pipoca, em função da temperatura e do teor de umidade do grão. De acordo com os resultados obtidos concluiu-se que as equações de Copace e Sigma-Copace foram as que melhor se ajustaram aos dados experimentais, em todas as faixas estudadas de temperatura e umidade relativa do ar, podendo ser utilizadas para se calcular a umidade de equilíbrio das sementes de milho pipoca. A equação empírica determinada para calcular o calor latente de vaporização da água dos grãos do milho pipoca mostrou-se adequada.

Palavras-chave: milho pipoca, equilíbrio higroscópico, calor latente de vaporização

DESORPTION CURVES AND LATENT HEAT OF VAPORIZATION FOR POPCORN SEEDS (*Zea mays*)

ABSTRACT

The objective of this research was to determine the experimental equilibrium moisture content curves (EMC) and latent heat of vaporization (LHV) for popcorn (*Zea mays*) seeds. The initial moisture content of the seeds was 23% (wetted basis). The seeds were submitted to desorption under different temperatures (20, 30, 40 and 50°C) and air relative humidities (30, 40, 50, 60, 70, 80 and 90%) with three replications, until reaching the moisture equilibrium. An "Aminco-Air" air conditioning unit controlled the temperature and relative humidity of the air. The following mathematical models were

¹ Prof. Adjunto, Departamento de Engenharia Agrícola, UFV, 36571-000, Viçosa, MG

² Prof. Titular, Departamento de Engenharia Agrícola, UFV, 36571-000, Viçosa, MG

³ Prof. Assistente A, Departamento de Engenharia, UNIOESTE, CP 711, 85814-110, Cascavel, PR

⁴ Pesquisadora da EMBRAPA-CNPMS, Sete Lagoas, MG

2594

fitted to the experimental data: Henderson, modified Henderson, Chung-Pfost, Copace and Sigma-Copace. The constants for these equations were obtained by regression, while the latent heat of vaporization was calculated using the modified Henderson equation, fitting an empirical equation to estimate the latent heat of vaporization for the popcorn as a function of temperature and moisture content. According to the results obtained, it was concluded that the Copace and Sigma-Copace equations were the ones that best fitted to the experimental data, for all studied ranges of temperature and relative humidity of the air, and might be used to calculate the equilibrium moisture content for popcorn seeds. The fitted empirical equation for calculating the LHV of popcorn seeds proved to be adequate.

Key words: popcorn, equilibrium moisture content, latent heat of vaporization

INTRODUÇÃO

O milho pipoca (*Zea mays*) é uma cultura tipicamente do continente americano. Várias teorias são formuladas sobre a sua origem, uma delas afirmando que se originou do teosinte (*Zea mexicana*) por seleção direta do homem. As constantes associações dos materiais pré-históricos relacionados ao milho pipoca ou a caracteres a ele comuns, não deixam dúvidas quanto à sua participação, de forma marcante, na formação da espécie *Zea mays* L. (Informe Agropecuário, 1990).

Somente na metade deste século é que foi reconhecida a importância comercial e industrial do milho pipoca, o que resultou em grande procura, estimulando a produção em larga escala.

Apesar da sua popularidade no Brasil, o milho pipoca tem seu processo de produção e comercialização pouco estudado. Ligado às tradições populares, durante muito tempo sua produção esteve voltada para o atendimento de necessidades regionais ou locais. Nos últimos anos, alguns empacotadores tentaram diferenciar o produto, via novas embalagens e maior preocupação quanto aos aspectos relacionados com a qualidade.

O mercado desse milho no Brasil está em expansão, principalmente em razão da chegada da pipoca importada dos EUA, para uso em fornos de microondas além disso, também foram lançadas, há pouco tempo, pipocas nacionais para fornos de microondas; assim, seu cultivo deve expandir-se, tendo em vista que a cultura pode ser totalmente mecanizada, é pouco susceptível ao ataque de pragas e doenças (campo) e seu preço não é controlado pelo governo, tendo sido no mínimo três vezes superior ao do milho comum (Informativo Coopercitrus, sd).

Com a abertura econômica proporcionada pelo Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) ocorreu a abertura do mercado brasileiro ao produto argentino, geralmente de melhor qualidade (Pacheco et al., 1992) deixando os produtores cada vez mais descrentes. O lançamento de materiais genéticos capazes de produzir milho pipoca de melhor qualidade, é um indício de que este mercado tende para uma modernização rápida, com possibilidades de ganho para os agricultores que forem capazes de aliar o conhecimento do mercado e as melhorias no sistema de produção.

Conseqüentemente, torna-se importante o conhecimento de suas propriedades físicas, com as quais se pode realizar projetos de engenharia como o dimensionamento de máquinas e equipamentos para a secagem e aeração, além de auxiliar na correta operação de armazenamento. Essas propriedades são úteis também em problemas relacionados com fenômenos de transferência de calor e de massa durante a secagem e o armazenamento do produto, em que uma delas é a umidade de

equilíbrio, que é o teor de umidade de um material higroscópico depois de exposto a um ambiente em condições de temperatura e umidade relativa controlada, por um período de tempo prolongado.

A importância da obtenção de dados experimentais de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas é bem conhecida. Tendo-se em vista a importância desse conceito, nas inúmeras aplicações no campo da secagem, na armazenagem e no manuseio dos produtos agrícolas, têm-se empregado esforços para a obtenção de equações que expressem o teor de umidade de equilíbrio para cada produto, como função da temperatura e da umidade relativa do ar (Pereira & Queiroz, 1987).

Os valores de teor de umidade de equilíbrio dos produtos biológicos dependem, principalmente, da temperatura e da umidade relativa do ar, da espécie e/ou variedade do produto. A maturidade fisiológica, o histórico do produto e a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido, influenciam na umidade de equilíbrio (Pereira & Queiroz, 1987; Brooker et al., 1992).

Comumente, dois métodos são usados para se determinar as curvas de umidade de equilíbrio (Hall, 1980; Brooker et al., 1992): o método estático e o método dinâmico. No estático, a umidade de equilíbrio entre o produto e a atmosfera circundante é atingida sem movimentação do ar ou do grão; no método dinâmico, o ar ou o grão é movimentado até que o equilíbrio seja atingido.

Diversos autores têm determinado essas curvas para vários produtos, utilizando um método ou outro para a obtenção dos dados experimentais. Para o estabelecimento das curvas teóricas, têm sido utilizadas relações matemáticas empíricas, uma vez que nenhum modelo teórico desenvolvido tem sido capaz de prever com precisão o teor de umidade de equilíbrio de grãos em todas as faixas de temperatura e umidade relativa do ar (Brooker et al., 1992).

Outra propriedade física importante dos grãos é a entalpia de vaporização, definida como sendo a quantidade de energia necessária para evaporar uma unidade de massa de água contida no produto.

Com o surgimento dos modelos matemáticos de secagem, a determinação de uma equação para a entalpia de vaporização da água dos grãos tornou-se importante, visto que é uma das propriedades do produto usadas nesses modelos.

As isotermas de sorção da água dos produtos biológicos fornecem dados para o cálculo da entalpia de vaporização. A temperatura e, principalmente, o teor de umidade, são as variáveis que influenciam o valor do calor latente de vaporização da água do produto (Brooker et al., 1992).

Do exposto e em virtude da escassez de informações na literatura especializada consultada a respeito das curvas de

umidade de equilíbrio higroscópico e do calor latente de vaporização da água do milho pipoca, o presente trabalho teve como objetivo determinar experimentalmente as curvas de dessecamento para as sementes de milho pipoca, ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais e determinar uma equação para o cálculo do calor latente de vaporização para esse milho.

EQUAÇÕES PARA O EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DA ÁGUA NO PRODUTO

Equações para o equilíbrio higroscópico

Dentre as diversas equações utilizadas para expressar o teor de umidade de equilíbrio dos grãos, em função da temperatura e da umidade relativa, para faixas mais amplas de temperatura e umidade relativa, encontra-se a equação de Henderson (Pereira, 1987; Brooker et al., 1992):

$$1 - \phi = \exp(-h \cdot (T + 273,16) U_e^L) \quad (1)$$

em que:

- ϕ = umidade relativa, decimal
- T = temperatura do ambiente, °C
- U_e = umidade de equilíbrio, % b.s.
- h e L = parâmetros que dependem da natureza do produto.

Modificações empíricas introduzindo um terceiro parâmetro, c , melhoraram substancialmente essa equação, tornando-a aplicável em faixas mais amplas de temperatura e umidade relativa:

$$1 - \phi = \exp[-k \cdot (T + c) \cdot U_e^n] \quad (2)$$

em que k , c e n são parâmetros que dependem da natureza do produto.

Outra equação comumente utilizada foi desenvolvida em 1967 por Chung e Pfost, que também foi modificada, tornando-se (Brooker et al., 1992):

$$U_e = 100 \cdot \{e^{-f \cdot \ln[-(T+c) \cdot \ln(\phi)]}\} \quad (3)$$

em que:

- U_e = umidade de equilíbrio, decimal base seca
- e , f , c = parâmetros que dependem da natureza do produto.

Entre outras equações menos difundidas, tem-se (Corrêa et al., 1995):

Equação de COPACE:

$$U_e = \exp(a - b \cdot T + c \cdot \phi) \quad (4)$$

em que a , b e c são parâmetros que dependem da natureza do produto.

Equação de SIGMA-COPACE:

$$U_e = \exp(a - b \cdot T + c \cdot \exp(\phi)) \quad (5)$$

em que a , b e c são parâmetros que dependem da natureza do produto.

Equação para a entalpia de vaporização

Othmer, citado por Brooker et al. (1992) a partir dos estudos de Clausius-Clapeyron, desenvolveu estudos com o objetivo de

definir uma equação que quantificasse os valores de calor latente de vaporização para cada produto, considerando sua temperatura e seu teor de umidade. A partir de um sistema líquido-vapor em equilíbrio, Othmer propôs a seguinte equação para quantificar a pressão parcial do vapor, P_v , contida em sistemas porosos:

$$\ln(P_v) = \left(\frac{L}{L'}\right) \ln(P_{vs}) + C \quad (6)$$

em que:

- P_{vs} = pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura T , de equilíbrio
- P_v = pressão de vapor da água livre, para determinada temperatura T , de equilíbrio
- L = calor latente de vaporização da água do produto, kJ/kg
- L' = calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio, kJ/kg
- C = constante de integração.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Vegetais do Departamento de Engenharia agrícola da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

Foram utilizadas sementes de milho pipoca, da safra de 1996/97. As sementes colhidas estavam com teor de umidade inicial aproximado de 23%.

As sementes foram separadas em amostras de aproximadamente 700g, acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas em uma câmara fria a temperatura aproximada de 4°C, sendo retiradas da câmara fria 12 horas antes do início da operação permitindo, assim, o seu equilíbrio térmico com o ambiente.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, num esquema fatorial 4 x 7, sendo quatro níveis de temperatura (20, 30, 40 e 50°C) e sete níveis de umidade relativa (30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%) com três repetições.

As condições ambientais foram obtidas utilizando-se de uma unidade condicionadora de atmosfera "Aminco-Air", com controle das variáveis temperatura e umidade relativa e um fluxo de ar em torno de 10m³.min⁻¹.m⁻². O fluxo de ar foi monitorado com o auxílio de um anemômetro de hélice; a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem foram monitoradas por meio de um psicrômetro.

Foram utilizados cerca de 350g de sementes para cada repetição de cada tratamento, expostos ao fluxo de ar em camadas finas, com espessura de aproximadamente 2cm.

Durante o processo de dessecamento, as amostras de sementes foram pesadas, periodicamente, visando acompanhar a perda de peso e, quando sua massa não variava entre duas pesagens consecutivas, considerou-se que o equilíbrio higroscópico havia sido alcançado.

Os seguintes modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais por análise de regressão: Henderson (Equação 1); Henderson modificado (Equação 2); Chung-Pfost (Equação 3); Copace (Equação 4) e Sigma-Copace (Equação 5).

Os dados experimentais foram comparados com os valores calculados pelos modelos, analisando-se a porcentagem de erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE) para cada modelo, conforme descrito a seguir:

$$P = \frac{100}{n} \cdot \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (8)$$

em que:

- n = número de observações
 Y = valor observado experimentalmente
 \hat{Y} = valor calculado pelo modelo
 GLR = graus de liberdade do modelo.

Com base nas curvas de umidade de equilíbrio encontradas, determinou-se o valor da relação L/L' da Equação 6, conforme metodologia descrita por Pereira (1987) para diferentes teores de umidade, U (decimal), sendo ajustada a equação para a entalpia de vaporização da água, apresentada por Rodrigues-Arias (Brooker et al., 1992):

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot U) \quad (9)$$

em que a e b são parâmetros determinados por regressão.

A equação de Rodrigues-Arias (Equação 9) é largamente utilizada para se estimar a razão entre o calor latente de vaporização da água de produtos agrícolas e o calor latente da água livre (L/L'); entretanto, a inclusão de um novo parâmetro na Equação 9 causará melhoria nas estimativas de L/L' ; portanto, está sendo proposta, neste trabalho, a seguinte modificação desta equação:

$$\frac{L}{L'} - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot U^m) \quad (10)$$

em que a, b e m são parâmetros determinados por regressão.

O calor latente de vaporização da água livre (kJ/kg) a temperatura de equilíbrio (°C) foi calculado pela seguinte equação:

$$L' = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (11)$$

Calculou-se a pressão de vapor de saturação da água livre, P_{vs} , mediante a equação de Thétens:

$$P_{vs} = 0,61078 \times 10^{((7,5 \cdot T)/(237,3+T))} \quad (12)$$

O valor da pressão de vapor, P_v , foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$P_v = \phi \cdot P_{vs} \quad (13)$$

O calor latente de vaporização da água do produto (kJ/kg) foi obtido por meio da combinação das Equações 9 e 11 (Brooker et al., 1992) obtendo-se a seguinte expressão:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \exp(-b \cdot U)] \quad (14)$$

A modificação proposta neste trabalho, pela combinação das Equações 10 e 11, conduz à seguinte expressão, para se estimar

o calor latente de vaporização da água do produto:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \exp(-b \cdot U^m)] \quad (15)$$

Devido à grande facilidade de uso da equação de Henderson modificada, ela foi usada para se calcular a umidade relativa de equilíbrio, ϕ (Equação 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de equilíbrio higroscópico das sementes de milho pipoca (média de três repetições) encontram-se na Tabela 1, para as diferentes combinações de temperatura e de umidade relativa do ar.

Tabela 1. Valores médios de três repetições da umidade de equilíbrio higroscópico do milho pipoca, para as diferentes combinações de temperatura e umidade relativa do ar, em % base seca

Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)						
	30	40	50	60	70	80	90
20	9,15	10,51	11,99	13,68	15,74	18,47	22,90
30	8,72	9,96	11,30	12,83	14,67	17,13	21,09
40	8,38	9,52	10,75	12,14	13,83	16,06	19,65
50	8,10	9,15	10,29	11,58	13,13	15,19	18,48

Considerando-se a temperatura e a umidade relativa como variáveis independentes, os modelos foram ajustados aos dados experimentais, por meio de regressão. Os valores para as constantes das diversas equações encontram-se na Tabela 2, com os respectivos coeficientes de determinação (R^2), porcentagem de erro médio relativo (P) e erro médio estimado (SE).

Tabela 2. Constantes das equações ajustadas para se calcular a umidade de equilíbrio higroscópico das sementes de milho pipoca, com os respectivos coeficientes de determinação (R^2), porcentagem média de desvio (P) e erro médio estimado (SE)

Modelo	Constantes	R^2	P	SE	
Henderson	c =	1,32270 $\times 10^{-5}$	0,9639	5,2195	4,5579
	n =	2,11390			
Henderson Modificada	k =	5,02580 $\times 10^{-5}$	0,9894	3,3476	1,7682
	c =	43,62470			
Chung-Pfost	n =	2,13140	0,9884	2,9796	1,8186
	e =	0,29833			
	f =	0,04843			
Copace	c =	33,19040	0,9928	2,1516	1,8824
	a =	1,90178			
	b =	0,00530			
Sigma-Copace	c =	1,39268	0,9942	2,05156	1,1735
	a =	1,26580			
	b =	0,00530			
	c =	0,78790			

A análise dos dados da Tabela 2 indicam que os modelos de Copace e Sigma-Copace foram os que apresentaram os melhores coeficientes de determinação (R^2) e, também, a menor porcentagem média de desvio (P) entre os dados obtidos e os calculados; portanto, são os modelos que melhor se ajustaram aos dados obtidos; contudo, os modelos de Chung-Pfost e

Henderson modificado também se mostraram adequados para a descrição das isotermas de equilíbrio higroscópico das sementes de milho pipoca.

A Tabela 3 mostra a relação L/L' para os diferentes teores de umidade do grão.

Tabela 3. Relações entre L e L' para os diferentes teores de umidade do grão

Teor de Umidade (% base seca)	Relação L/L'	Teor de Umidade (% base seca)	Relação L/L'
5,0	1,2092	17,0	1,0802
7,0	1,1946	19,0	1,0589
9,0	1,1756	21,0	1,0411
11,0	1,1533	23,0	1,0271
13,0	1,1289	25,0	1,0169
15,0	1,1040	27,0	1,0100

Os parâmetros a e b da Equação 9 (equação de Rodrigues-Arias) para o cálculo da razão entre o calor latente de vaporização do milho pipoca e o calor latente de vaporização da água livre (L/L') foram obtidos por regressão não-linear, cujos valores são:

$$\begin{aligned} a &= 0,370144 \\ b &= 9,261601 \\ R^2 &= 0,94858 \end{aligned}$$

Substituindo-se os valores de a e b na Equação 14, obtém-se a seguinte equação para o cálculo da entalpia de vaporização do milho pipoca:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + 0,5307 \cdot \exp(-12,3579 \cdot U)] \quad (16)$$

Da mesma forma, os parâmetros a , b e m da Equação 10 (equação proposta) para o cálculo da razão entre o calor latente de vaporização do milho pipoca e o calor latente de vaporização da água livre (L/L') foram obtidos por regressão não-linear, cujos valores são:

$$\begin{aligned} a &= 0,2204177 \\ b &= 68,76464 \\ m &= 2,378438 \\ R^2 &= 0,99998 \end{aligned}$$

Substituindo-se os valores de a , b e m na Equação 15, obtém-se a seguinte equação para o cálculo da entalpia de vaporização do milho pipoca:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + 0,2204177 \cdot \exp(-68,76464 \cdot U^{2,378438})] \quad (17)$$

Os dados observados de L/L' apresentados na Tabela 3 e as curvas correspondentes, estimadas usando-se as Equações 9 e 10, são mostrados na Figura 1.

Observa-se na, Figura 1, que a equação de Rodrigues-Arias modificada ajusta-se perfeitamente aos dados observados de calor latente de vaporização da água do milho pipoca, com um coeficiente de determinação de 0,99998, oferecendo melhor

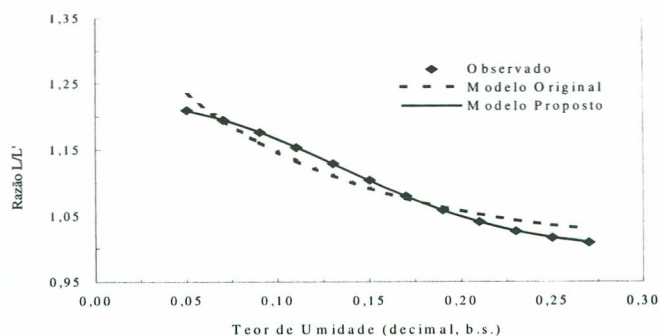


Figura 1. Curvas de calor latente de vaporização da água do milho pipoca (*Zea mays*).

escolha para estimação do calor latente de vaporização da água do milho; entretanto, a equação de Rodrigues-Arias também fornece estimativas satisfatórias.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que:

1. As equações de Copace e Sigma-Copace com as constantes determinadas para o milho pipoca, foram os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais.
2. Os modelos de Henderson modificado e de Chung-Pfost também se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, podendo ser utilizados para o cálculo da umidade de equilíbrio higroscópico do milho pipoca.
3. Para o cálculo da entalpia de vaporização da água dos grãos de milho pipoca, pode-se utilizar tanto a Equação 14 quanto a Equação 15, embora esta forneça melhores estimativas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W.; **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport, The AVI Publishing Company, New York, 1992. 450 p.
- CORRÊA, P.C.; MARTINS, D.S.R.; MELO, E.C. **Umigrações: Programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas**; Viçosa, MG: Centreinar - UFV, 1995, 10p.
- HALL, C.W. Theory and principles of drying. In: **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI, 1980. p120-50.
- INFORMATIVO COOPERCITRUS. **Milho pipoca: cultura tem tudo para expandir-se**. Coopercitrus; p.8-11, [198...]
- INFORME AGROPECUÁRIO. **Milho pipoca**, Belo Horizonte, v.14, n. 165, p.8-12, 1990.
- PACHECO, C.A.P. et al.. **Avaliação de milho pipoca de diferentes marcas comerciais disponíveis no mercado brasileiro**. In: CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 19, Anais... Porto Alegre: 9-14 ago, 1992.
- PEREIRA, J.A.M.; QUEIROZ, D.M. de. **Higroscopia**, Viçosa, MG: Centreinar, 1987, 28 p.