

# Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem

Paulo Cesar Corrêa<sup>1</sup>, Gabriel Henrique Horta Oliveira<sup>2</sup>, Fernando Mendes Botelho<sup>2</sup>, André Luis Duarte Goneli<sup>3</sup>, Fábria Martins Carvalho<sup>4</sup>

## RESUMO

A secagem de produtos agrícolas é largamente utilizada no mundo para o controle e a manutenção da qualidade dos produtos agrícolas. O objetivo do presente trabalho foi modelar o processo de secagem e obter os parâmetros termodinâmicos de frutos de café (*Coffea Arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, para três diferentes condições de temperatura e umidade relativa (35 °C e 32,1%; 45 °C e 15,7%; e 55 °C e 10,2%). Foram utilizados frutos de café colhidos manualmente com teor inicial de água de 1,25 (b.s.) e submetidos à secagem até atingirem o teor médio de 0,13 (b.s.). Seis modelos matemáticos usualmente utilizados para a representação do processo de secagem de produtos agrícolas foram ajustados aos dados experimentais. A segunda lei de Fick foi utilizada para obter os coeficientes de difusão dos frutos de café por meio da cinética da secagem. A energia de ativação para a secagem dos frutos de café, bem como a entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, foram obtidas. O modelo de Midili modificado foi o que melhor representou o fenômeno de secagem de frutos de café. Os valores do coeficiente de difusão obtidos foram  $2,99 \times 10^{-11}$ ,  $2,39 \times 10^{-11}$  e  $5,98 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as temperaturas de 35, 45 e 55 °C, respectivamente. A entalpia diminuiu com o aumento da temperatura do ar de secagem, bem como a entropia. A energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura.

**Palavras-chave:** Arrhenius, difusão de umidade, entalpia, energia de ativação.

## ABSTRACTS

### Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of coffee (*Coffea arabica* L.) during the drying process

The aim of the present work was to model the drying process and to obtain the thermodynamic parameters of coffee beans (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, for three different conditions of temperature and relative humidity (35 °C and 32.1 %; 45 °C and 15.7 %; 55 °C and 10.2 %). Coffee beans were hand picked with an initial moisture content of 1.25 (d.b.) and dried to a mean moisture content of 0.13 (d.b.). Six mathematical models commonly used to represent the drying process of agricultural products were fit to the experimental data. Fick's second law was used to obtain the diffusion coefficients of coffee beans using the drying kinetics. The activation energy for the drying process of coffee beans, as well as the entropy, enthalpy and Gibbs free energy were determined. The modified Midili model best represented the drying phenomenon of coffee beans. The calculated diffusion coefficients were  $2.99 \times 10^{-11}$ ,  $2.39 \times 10^{-11}$  and  $5.98 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , to the temperatures of 35, 45 and 55 °C, respectively. Enthalpy decreased with the increase in the drying air temperature, as well as the entropy. The Gibbs free energy increased with the temperature.

**Key words:** Arrhenius, moisture diffusion, enthalpy, activation energy.

Recebido para publicação em setembro de 2009 e aprovado em julho de 2010

<sup>1</sup> Engenheiro Agrônomo, Doutor. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Rua P.H. Rolfs, s/n, Caixa Postal 270, 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. copace@ufv.br Autor para correspondência

<sup>2</sup> Engenheiro Agrícola, Mestre. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Rua P.H. Rolfs, s/n, Caixa Postal 270, 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. gabriel\_uvf@yahoo.com.br; fernando\_eaa@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Engenheiro Agrônomo, Doutor. Universidade Federal da Grande Dourados, Faculdade de Ciências Agrárias, Campus da UFGD, s/n, Caixa Postal 533, 79804-970, Dourados, Mato Grosso do Sul, Brasil. andregoneli@ufgd.edu.br

<sup>4</sup> Engenheira de Alimentos, Mestre. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Rua P.H. Rolfs, s/n, Caixa Postal 270, 36570-000, Viçosa, Minas Gerais, Brasil. f\_eal2000@yahoo.com.br

## INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos agrícolas mais importantes no mundo, com uma produção total de 4,76 milhões de toneladas e, de acordo com ICO (2008), o Brasil é o maior exportador desse produto, representando aproximadamente 28,45% das exportações mundiais. A espécie *Coffea arabica* L. representa 76,92% do total de café produzido no Brasil, e o Estado de Minas Gerais tem a maior contribuição, com 66,20% desse total (CONAB, 2008).

O teor de água de produtos agrícolas é de extrema importância para que se conheça as interações entre as moléculas de água e os constituintes do produto (Ghodake *et al.*, 2007), relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas. Com altos teores de água, o risco de aparecimento de fungos e insetos torna-se maior, comprometendo seriamente o poder germinativo e o vigor das sementes, deteriorando a qualidade dos frutos e grãos armazenados e aumentando as perdas pós-colheita. Por outro lado, a redução do teor de água promove perdas econômicas devido à perda de massa do produto (Yazdani *et al.*, 2006), porém diminui a atividade biológica do produto e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento.

A transferência de calor e massa está intrinsecamente envolvida na redução do teor de água de grãos (Hall, 1980) pelo processo de secagem. A simulação do comportamento de cada produto durante a redução do teor de água é um importante parâmetro no desenvolvimento e aprimoramento de equipamentos de secagem de grãos, e para tal utilizam-se modelos matemáticos que possam representar satisfatoriamente sua perda de água durante o período de secagem para sucessivas camadas delgadas do produto (Berbet *et al.*, 1995).

Segundo Incropera & Dewitt (1992), as condições durante o processo de secagem de produtos agrícolas são consideradas isotérmicas, e a transferência de água é restrita à superfície do produto. Entretanto, o conhecimento da movimentação das moléculas de água dentro do produto é de vital importância para o correto estudo das interações entre a água e os componentes dos produtos agrícolas. A umidade pode se movimentar no interior dos produtos agrícolas durante o processo de secagem por diferentes formas, dentre elas a difusão líquida, difusão capilar, difusão na superfície, o fluxo hidrodinâmico, a difusão de vapor e difusão térmica (Martinazzo *et al.*, 2007).

O mecanismo pelo qual ocorre a difusão da água nos produtos agrícolas é muito complexo, devido à diversidade da composição química e estrutura física dos produtos (Goneli *et al.*, 2009). No processo de secagem, de acordo com Goneli *et al.* (2007), há grandes variações nos valores do coeficiente de difusão efetivo, devido à complexi-

dade dos produtos, dos diferentes métodos de predição, do tipo de material, teor de água, processo de secagem e da metodologia utilizada para sua obtenção. Muitos pesquisadores utilizam a teoria da difusão líquida, conhecida como segunda lei de Fick, para calcular o coeficiente de difusão efetivo (Goneli *et al.*, 2007; Campos *et al.*, 2009; Goneli *et al.*, 2009). Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo são empregadas as curvas de secagem obtidas em condições controladas de produtos agrícolas (Gely & Santalla, 2007; Gely & Giner, 2007).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas é importante fonte de informação para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida nesse processo, estudar as propriedades da água adsorvida e avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos.

Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre quando da interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção. A entropia pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, entropia caracteriza, ou define, o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto (McMinn *et al.*, 2005).

A energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto pela água, fornecendo um critério de avaliação da desorção da água. Para valores de energia livre de Gibbs negativos, o processo é espontâneo, enquanto para valores positivos é não-espontâneo (Telis *et al.*, 2000). Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio são a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa é a quantidade que pode ser considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de desorção ou o de adsorção. O equilíbrio será alcançado quando o gradiente de energia livre de Gibbs for zero (Nayak & Pandey, 2000).

Considerando a importância do estudo teórico do processo de secagem dos produtos agrícolas, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de obter as curvas de secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.) utilizando-se de modelos matemáticos, bem como obter o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas durante a desidratação do produto.

## MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação da Qualidade de Produtos Agrícolas no Centro Nacional de Treinamento em Ar-

mazenagem – Centreinar, localizado no Campus da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

Foram utilizados frutos de café, sendo selecionados apenas os pertencentes ao estádio cereja, variedade Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG. Foram colhidos pelo sistema de derriça no pano, com teor de água inicial médio de 1,25 base seca (b.s.). Para a determinação do teor de água utilizou-se o método padrão de estufa,  $105 \pm 3$  °C, durante 24 h, de acordo com Regras para Análise de Sementes (Brasil, 1992).

A secagem do produto foi realizada em três condições de ar de secagem, 35 °C e 32,1%; 45 °C e 15,7%; e 55 °C e 10,2% de temperatura e umidade relativa, respectivamente. As três condições de temperatura e umidade relativa do ar foram fornecidas por meio de uma unidade condicionadora de atmosfera, de fabricação da empresa Aminco, modelo Aminco-Aire 150/300 CFM. Bandejas removíveis com fundo telado foram colocadas no interior do equipamento para permitir a passagem do ar por meio da amostra, contendo cada uma 50 g de café. A quantidade de produto utilizada promoveu o completo preenchimento da bandeja, formando uma camada delgada de frutos de cerca de 3 cm. O fluxo de ar foi monitorado com o auxílio de um anemômetro de fio quente e mantido constante em torno de  $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de psicrômetro instalado próximo às bandejas, contendo as amostras. As bandejas contendo o produto foram removidas periodicamente da câmara em intervalos variados (mais espaçados no início do processo e com maior periodicidade ao final da secagem) e pesadas durante o processo de secagem, sendo considerada a situação de equilíbrio higroscópico quando a variação da massa dos recipientes não excedia 0,01 g durante três pesagens consecutivas.

Para fins de modelagem matemática, considerou-se a secagem do café até que o produto atingisse o teor de água de 0,13 (b.s.), aproximadamente, estabelecido como ponto final da secagem. Para a determinação das razões de umidade (RU) do café durante a secagem, nas diferentes condições de ar, a equação 1, foi utilizada:

$$RU = \frac{U^* - U_e^*}{U_i^* - U_e^*} \quad (1)$$

em que:

RU = razão de umidade, adimensional;

$U^*$  = teor de água do produto no tempo t, decimal base seca;

$U_e^*$  = teor de água de equilíbrio do produto, decimal base seca; e

$U_i^*$  = teor de água inicial do produto, decimal base seca.

Diferentes modelos propostos na literatura (Afonso Júnior & Corrêa, 1999; Akpınar *et al.*, 2003; Ertekin & Yaldiz, 2004; Lahsasni *et al.*, 2004) foram utilizados para prever a cinética da secagem de frutos de café (Tabela 1):

em que:

$a, b, c$  = coeficientes dos modelos, adimensionais;

$k$  = constante de secagem,  $\text{h}^{-1}$ ;

$t$  = tempo, h; e

RU = razão de umidade, adimensional.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, foi realizada análise de regressão não-linear pelo método Gauss Newton, utilizando-se do *software* STATISTICA 8.0®. A escolha do melhor modelo baseou-se nos parâmetros estatísticos: desvio padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (8)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (9)$$

SE = desvio padrão da estimativa, decimal;

$Y$  = valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$  = valor calculado pelo modelo;

GLR = graus de liberdade do modelo,

P = erro médio relativo, %, e

$n$  = número de dados observados.

A equação para difusão de água (equação 10) é a solução analítica da segunda lei de Fick. Segundo Brooker *et al.* (1992), desconsidera-se a contração volumétrica do produto, considerando a forma geométrica esférica e a condição de contorno do teor de água conhecido na superfície do produto.

$$RU = \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[ \frac{-n^2 D_{ef} \pi^2 t}{r^2} \right] \quad (10)$$

$D_{ef}$  = coeficiente de difusão efetivo,  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ;

$r$  = raio equivalente, m;

$n$  = número de termos; e

$t$  = tempo, s.

Nota-se que para a solução analítica dessa equação, por ela se apresentar na forma de uma série infinita, o número finito de termos ( $n$ ) no truncamento é o determinante da precisão dos resultados obtidos. Segundo Afonso Júnior & Corrêa (1999), uma aproximação de oito termos dessa

**Tabela 1.** Modelos matemáticos utilizados para predizer o fenômeno de secagem

Designação do modelo	Modelo	
Page	$RU = \exp(-kt^c)$	(2)
Logaritmo	$RU - a \exp(-kt) + b$	(3)
Midilli modificado	$RU = \exp(-kt^c) + bt$	(4)
Aproximação da difusão	$RU - a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$	(5)
Dois termos	$RU = a \exp(-kt) + b \exp(-ct)$	(6)
Verna	$RU - a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-bt)$	(7)

série é adequada para fornecer estimativa satisfatória do coeficiente de difusão efetivo. O raio equivalente de um produto pode ser definido como o raio de uma esfera com volume equivalente ao volume daquele produto. Para cálculo do seu volume, tomou-se uma amostra de 75 frutos, onde foram realizadas medidas no comprimento (a), na largura (b) e espessura (c) com o uso de um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm, sendo o volume (V) dos frutos de café posteriormente calculado pela seguinte equação:

$$V = \frac{\pi abc}{6} \quad (11)$$

V = volume, m<sup>3</sup>; e

a, b e c = eixos ortogonais, m.

Para o cálculo da energia de ativação da cinética de secagem dos frutos de café utilizou-se a equação de Arrhenius (Equação 12). Essa equação demonstra a relação entre a energia de ativação e a velocidade em que a reação ocorre.

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

em que:

A<sub>0</sub> = fator pré-exponencial, h<sup>-1</sup>;

E<sub>a</sub> = energia de ativação, J mol<sup>-1</sup>;

R = constante universal dos gases, 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; e

T = temperatura, K.

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem dos frutos de café foram obtidas pelo método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009):

$$\Delta H = E_a - RT \quad (13)$$

$$\Delta S = R \left( \ln A_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

$\Delta H$  = entalpia, J mol<sup>-1</sup>;

$\Delta S$  = entropia, J mol<sup>-1</sup>;

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs, J mol<sup>-1</sup>;

k<sub>B</sub> = constante de Boltzmann, 1,38 x 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup>; e

h<sub>p</sub> = constante de Planck, 6,626 x 10<sup>-34</sup> J s<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra os valores de P, SE e R<sup>2</sup> para cada modelo considerado no presente estudo nas condições de secagem empregadas.

Para a adequabilidade de certo modelo na descrição de um fenômeno, segundo Mohapatra & Rao (2005), valores inferiores a 10% de erro médio relativo indicam bom ajuste para fins práticos. De acordo com Draper & Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do erro padrão da estimativa (SE). Entretanto, o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) para modelos não lineares não é uma boa ferramenta de tomada de decisão, sendo necessária a análise conjunta dos três parâmetros estatísticos.

Pelo critério adotado (P < 10%), todos os modelos empregados no presente trabalho foram adequados para descrever o processo de secagem na temperatura de 35 °C. Na temperatura de 55 °C, todos os modelos, com exceção de Page, satisfizeram essa condição. Porém, a modelagem tem como objetivo adequar um modelo ou vários em toda faixa estudada da variável em questão, nesse caso a temperatura. Com essa consideração e observando que na temperatura de 45 °C apenas o modelo de Midilli modificado satisfaz o limite de erro médio relativo, o mesmo foi escolhido para a representação do processo de secagem de frutos de café em todas as temperaturas analisadas. Esse modelo também obteve valores de SE inferiores a 0,05 e de R<sup>2</sup> superiores a 99,66%.

Para melhor análise do modelo ajustado aos dados experimentais, a Figura 1 foi elaborada, comparando os valores observados e estimados da razão de umidade pelo modelo de Midilli modificado durante a secagem desse produto nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C, em que se verifica que os dados encontram-se próximos da reta que passa pela origem, que teoricamente representa a igualdade entre os valores observados e estimados.

**Tabela 2.** Valores de erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para modelos matemáticos de secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG

Designação do modelo	35 °C		
	$R^2$ (%)	P (%)	SE (decimal)
Page	99,87	5,93	0,04
Logaritmo	99,86	4,84	0,05
Midilli modificado	99,89	6,17	0,04
Aproximação da difusão	99,90	5,01	0,04
Dois termos	99,91	5,02	0,04
Verna	99,90	5,01	0,04
45 °C			
Page	98,31	15,11	0,11
Logaritmo	98,08	12,59	0,12
Midilli modificado	99,66	5,90	0,05
Aproximação da difusão	99,04	11,58	0,09
Dois termos	99,05	11,58	0,09
Verna	99,05	11,58	0,09
55 °C			
Page	99,02	14,69	0,09
Logaritmo	99,88	4,36	0,03
Midilli modificado	99,87	4,62	0,03
Aproximação da difusão	99,90	3,20	0,03
Dois termos	99,90	3,23	0,03
Verna	99,90	3,20	0,03

A Figura 2 mostra o comportamento da razão de umidade com o tempo de secagem dos frutos de café nas três diferentes condições utilizadas, bem como os valores estimados para o processo de secagem pelo modelo de Midilli modificado. A Tabela 3 apresenta as equações de Midilli modificadas com as constantes obtidas no processo de modelagem para representação do processo de secagem dos frutos de café.

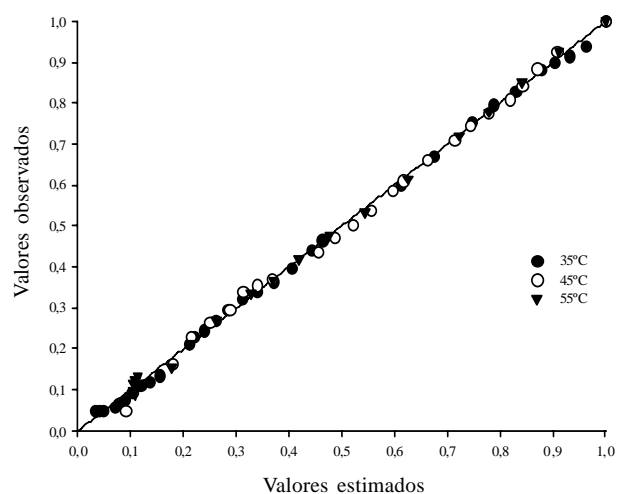
Pode-se observar pela Tabela 3 que a constante de secagem “k” cresce, em valores absolutos, com o aumento da temperatura. Esse fato, facilmente visualizado na Figura 2, é esperado, uma vez que maiores temperaturas acarretam em maior taxa de secagem, chegando ao teor de água de equilíbrio em menor tempo de submissão do produto ao ar de secagem.

No estudo da secagem de produtos agrícolas, especialmente grãos e sementes, é conhecido que esses produtos apresentam um período de taxa de secagem muito pequeno ou inexistente, em razão da ocorrência de uma diferença entre a umidade superficial e a do interior do produto. Isso se deve basicamente às diferentes velocidades da migração das moléculas de água do interior para a periferia do produto e a de evaporação das moléculas de água da superfície. Esse fato pode ser visualizado na Figura 2, em que a secagem ocorre inteiramente no período de taxa decrescente.

A energia de ativação para o processo de obtenção do teor de água de equilíbrio obtida foi de 38.389,90 J mol<sup>-1</sup>. Corrêa *et al.* (2006) acharam um valor de energia de ativação para frutos de café Mundo Novo cv. de 22.619 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Essa diferença deve-se, provavelmente, à diferente constituição entre os cultivares do café. Nos processos de secagem, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto. Em outras palavras, menor será a energia necessária para que a transformação física ocorra, nesse caso a transformação da água livre líquida em vapor (secagem).

O raio equivalente calculado foi de 5,43 x 10<sup>-3</sup> m. O coeficiente de difusão efetivo encontrado foi de 2,99 x 10<sup>-11</sup>, 2,39 x 10<sup>-11</sup> e 5,98 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> respectivamente para as temperaturas de 35, 45 e 55 °C. Segundo Madamba *et al.* (1996), os valores do coeficiente de difusão para secagem de produtos agrícolas apresentam-se na ordem de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, corroborando assim com o presente trabalho. Observa-se que o coeficiente de difusão apresentou tendência de aumento com o aumento da temperatura. Esse fato é esperado, uma vez que elevando a temperatura a viscosidade da água diminui. Essa propriedade influi diretamente na resistência do fluido ao escoamento, e, portanto, sua diminuição acarreta em maiores facilidades da difusão das moléculas de água nos capilares do produto.

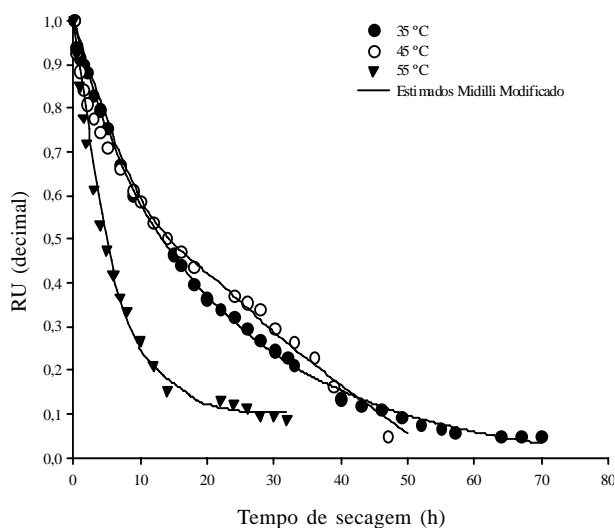
A entalpia reduziu com o aumento da temperatura. Menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem (Oliveira *et al.*, 2010). O presente trabalho apresentou, como esperado, menor valor de entalpia para temperaturas maiores de secagem, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Os valores de entalpia relativa ao processo de secagem de café cereja foram de



**Figura 1.** Valores observados e estimados de razão de umidade pelo modelo de Midilli modificado para a secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG.

**Tabela 3.** Modelo de Midilli modificado ajustado a dados experimentais de secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG

Temperatura (°C)	Midilli modificado	R <sup>2</sup> (%)
35	$RU = \exp(-0,0711t^{0,8751}) - 0,0003t$	99,89
45	$RU = \exp(-0,1312t^{0,4944}) - 0,0069t$	99,66
55	$RU = \exp(-0,1768t^{0,9166}) + 0,0029t$	99,87

**Figura 2.** Curvas de secagem de café cereja estimadas pelo modelo de Midilli modificado para as diferentes temperaturas de secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG.

35.827,85; 35.744,71; e 35.661,57 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 35, 45 e 55 °C, respectivamente.

Nkolo Meze'e *et al.* (2008) relatam que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Ela aumentou com o aumento da temperatura, e seus valores foram positivos, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea. O valor positivo da energia livre de Gibbs é característico de uma reação endergônica, em que requer uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação. Esse comportamento é esperado, uma vez que o processo de desorção não é espontâneo: as amostras inicialmente encontram-se em um ambiente com maior umidade relativa (colheita), sendo posteriormente submetidas a uma menor umidade relativa (secagem) até que o equilíbrio seja atingido (Nkolo Meze'e *et al.*, 2008). Os valores encontrados foram de 79.646,81; 81.070,10; e 82.496,01 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 35, 45 e 55 °C, respectivamente.

A entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante um processo natural em um sistema isolado (Goneli *et al.*, 2010). Os valores encontrados no presente trabalho para entropia foram de -142,20; -142,46; e -142,72 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para as temperaturas de 35, 45

e 55 °C, respectivamente. Analisando o comportamento da entropia, conclui-se que essa propriedade termodinâmica apresentou comportamento similar à entalpia, em que os valores obtidos aumentaram (valores absolutos) com a diminuição da temperatura. Esse fato é esperado, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando num aumento da ordem do sistema água-produto. Os valores negativos de entropia foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (Moreira *et al.*, 2008).

## CONCLUSÕES

O modelo de Midilli modificado é o que melhor se ajusta a dados experimentais da secagem de frutos de café (*Coffea arabica* L.), cultivar Catuaí Amarelo, provenientes de Viçosa-MG, com o aumento dos valores da constante de secagem e do coeficiente de difusão efetivo em razão da temperatura.

Na secagem de frutos de café, a entalpia decresce com o aumento da temperatura. A energia livre de Gibbs aumentou com o aumento de temperatura, sendo suas magnitudes positivas na faixa de temperatura utilizada no presente trabalho. A entropia é negativa para toda a faixa de temperatura estudada.

## AGRADECIMENTOS

À Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo imprescindível suporte e pela ajuda financeira.

## REFERÊNCIAS

- Afonso Júnior PC & Corrêa PC (1999) Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3:349-353.
- Akpınar EK, Bicer Y & Yildiz C (2003) Thin layer drying of red pepper. *Journal of Food Engineering*, 59:99-104.
- Berbert PA, Queiroz DM, Silva JS & Pinheiro Filho JB (1995) Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 60:167-173.
- Brasil, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária (1982). Regras para análise de sementes. Brasília, SNDA/DNDV/CLAV. 365p.

- Brooker DB, Bakker-Arkema FW & Hall CW (1992) *Drying and storage of grains and oilseeds*. Westport, The Avi Publishing Company. 450p.
- Campos SC, Corrêa PC, Botelho FM, Nogueira BL, Oliveira GHH & Paixão AA (2009) Avaliação da secagem dos grãos de café de diferentes etapas do processamento via úmida. *Revista Brasileira de Armazenamento, Café*:88-98.
- Conab – Companhia Nacional De Abastecimento (2008) Acompanhamento da safra brasileira. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3\\_levantamento\\_2008.pdf](http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/3_levantamento_2008.pdf)> Acessado em: 01 de outubro 2008.
- Corrêa PC, Resende O & Ribeiro DM (2006) Drying characteristics and kinetics of coffee berry. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 8:1-10.
- Draper NR & Smith H (1998) *Applied regression analysis*. New York: Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, John Wiley & Sons. 712p.
- Ertekin C & Yaldiz O (2004) Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *Journal of Food Engineering*, 63:349-359.
- Gely MC & Santalla EM (2007) Moisture diffusivity in quinoa (*Chenopodium Quinoa* willd.) seeds: effect of air temperature and initial moisture content of seeds. *Journal of Food Engineering*, 78:1029–1033.
- Gely MC & Giner SA (2007) Diffusion coefficient relationships during drying of soya bean cultivars. *Biosystems Engineering*, 96:213–222.
- Ghodake HM, Goswami TK & Chakraverty A (2007) Moisture sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. *Journal of Food Engineering*, 78:827-935.
- Goneli ALD, Corrêa PC, Resende O & Reis Neto SA (2007) Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27:135-140.
- Goneli ALD, Corrêa PC, Afonso Júnior PC & Oliveira GHH (2009) Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. *Revista Brasileira de Armazenamento, Café*:64-73.
- Goneli ALD, Corrêa PC, Oliveira GHH & Botelho FM (2010) Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transactions of the ASAE*, 53:191-197.
- Hall CW (1980) *Drying and storage of agricultural crops*. Westport, Avi. 381p.
- ICO – International Coffee Organization (2008) Exports by exporting countries to all destinations. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/m1.htm>>. Acessado em: 01 de outubro 2008.
- Incropera FP & Dewitt DP (1992) *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. Rio De Janeiro, Guanabara Koogan. 380p.
- Jideani VA & Mpotokwana SM (2009) Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, 92:182–188.
- Lahsani S, Kouhila M, Mahrouz M & Jaouhari JT (2004) Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia Ficus Indica*). *Journal of Food Engineering*, 61:173- 179.
- Madamba PS, Driscoll RH & Buckle KA (1996) The thin-layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, 29:75-97.
- Martinazzo AP, Corrêa PC, Resende O & Melo EC (2007) Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 11:301–306.
- McMinn WAM, Al-Muhtaseb AH & Magee TRA (2005) Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Journal of Food Engineering*, 38:505–510.
- Mohapatra D & Rao PS (2005) A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, 66:513-518.
- Moreira R, Chenlo F, Torres MD & Vallejo N (2008) Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, 88:514-521.
- Nayak L & Pandey JP (2000) Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. *Journal of the Institution of Engineers*, 80:43–45.
- Nkolo Meze'e YN, Noah Ngamveng J & Bardet S (2008) Effect of enthalpy–entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). *Thermochimica Acta*, 468:1–5.
- Oliveira GHH, Corrêa PC, Araújo EF, Valente DSM & Botelho FM (2010) Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science & Technology*, 45:546-554.
- Telis VRN, Gabas AL, Menegalli FC & Telis-Romero J (2000) Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochimica Acta*, 343:49–56.
- Yazdani M, Szandehchi P, Azizi M & Ghobadi P (2006) Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. *European Food Research Technology*, 223:577-584.