

COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SECAGEM DE FEIJÃO CAUPI

KIMBERLLY CARLOT¹, FERNANDO MENDES BOTELHO², SILVIA DE CARVALHO CAMPOS BOTELHO³, ALINE DE OLIVEIRA⁴, JOSÉ ÂNGELO NOGUEIRA DE MENEZES JÚNIOR⁵

¹ Graduanda em Engenharia Agrícola e Ambiental, UFMT Sinop (MT), (66) 996695067, kimbcarlot@gmail.com

² Dr. em Engenharia Agrícola, Prof. Adjunto, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, UFMT, Sinop (MT)

³ Dra. em Engenharia Agrícola, Pesquisadora A – Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop (MT)

⁴ Engenheira Agrícola e Ambiental, UFMT Sinop (MT)

⁵ Dr. em Genética e Melhoramento, Pesquisador A – Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop (MT)

Apresentado no

XLVII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2018
06, 07 e 08 de agosto de 2018 - Brasília - DF, Brasil

RESUMO: Objetivou-se com o presente trabalho estudar a cinética e as propriedades termodinâmicas associadas à secagem de grãos de feijão caupi. Foram utilizados grãos de feijão colhidos e debulhados manualmente, com umidade inicial de 19,5% (b.s.). A secagem do feijão foi realizada numa estufa com circulação forçada de ar nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C até uma umidade final de 11% (b.s.). Os coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}) foram obtidos por meio do modelo matemático da difusão líquida, que é uma solução analítica da segunda lei de Fick aos dados experimentais da secagem dos grãos de feijão. Baseando-se na dependência do D_{ef} com a temperatura, obteve-se ainda a energia de ativação e, por meio desta, a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de ativação. Conclui-se que, o D_{ef} aumentou com a elevação da temperatura do ar, sendo que os valores obtidos variaram entre $4,785 \times 10^{-11}$ e $1,096 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A relação do D_{ef} com a temperatura de secagem foi descrita pela equação de Arrhenius, apresentando uma energia de ativação de $38,02 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Observou-se ainda que a entalpia de ativação para a secagem diminuiu, enquanto que a entropia e a energia livre de Gibbs de ativação aumentaram.

PALAVRAS-CHAVE: CINÉTICA DE SECAGEM, ENERGIA DE ATIVAÇÃO, *Vigna Unguiculata*.

EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT AND THERMODYNAMIC DRYING PROPERTIES OF COWPEA BEANS

ABSTRACT: The objective of this work was to study the kinetics and thermodynamic properties associated with the drying process of cowpea beans. Beans manually harvested and threshed were used, with initial moisture content of 19.5% (d.b.). The drying of the beans was carried out in a forced air oven at temperatures of 50, 60, 70 and 80°C to a final moisture content of 11% (d.b.). The effective diffusion coefficients (D_{ef}) were obtained by adjustment of the mathematical model of the liquid diffusion, which is an analytical solution of Fick's second law to the experimental data of the drying of bean grains. Based on D_{ef} 's dependence on temperature, the activation energy was also obtained and, through it, the enthalpy, entropy and activation Gibbs free energy. It is concluded that the D_{ef} increased with the elevation of air temperature, and the values obtained varied between $4,785 \times 10^{-11}$ and $1,096 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The relation of the D_{ef} with the drying temperature was described by the Arrhenius' equation, presenting an activation energy of $38.02 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. It was also noted that the activation enthalpy for drying decreased, while the entropy and the activation Gibbs free energy increased.

KEYWORDS: KINETICS OF DRYING, ACTIVATION ENERGY, *Vigna Unguiculata*.

INTRODUÇÃO: A secagem de grãos é um processo simultâneo de transferência de calor e massa que ocorre entre o produto e o ar de secagem, onde o calor é transferido para o produto e a água é transportada, conseqüentemente, por convecção. A água pode se movimentar no interior do grão, por diferentes mecanismos, vai depender do material que se está secando. Em produtos capilares porosos, como a maioria dos produtos de origem agrícola, os possíveis mecanismos de transporte de água são: difusão líquida, difusão capilar, difusão na superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão de vapor e difusão térmica (BROOKER et al., 1992). A diminuição do teor de água dos grãos, que é resultado da secagem, proporciona uma redução do seu metabolismo, o que contribui para que a taxa de deterioração seja reduzida e assim, o período de armazenamento possa aumentar sem ocasionar a perda de qualidade fisiológica do grão (QUIRINO et al., 2013).

A difusão de água pode ser avaliada por meio do coeficiente de difusão, e , pode-se dizer, que este descreve a velocidade de saída de água do grão. Oliveira et al., (2006) ressalta que, como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem, ela não é intrínseca ao material, e assim, convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva.

Para o cálculo teórico do coeficiente de difusão de diversos produtos agrícolas, vários pesquisadores têm se baseado na teoria da difusão líquida, conhecida como segunda lei de Fick, que estabelece uma relação do coeficiente de difusão com o gradiente de concentração de um meio. Sendo assim, o objetivo de se realizar este trabalho é determinar o coeficiente de difusão efetivo, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas associadas à secagem de grãos de feijão caupi.

MATERIAL E MÉTODOS: Este projeto foi desenvolvido no Laboratório de Pós-colheita de Engenharia Agrícola e Ambiental, pertencente à Universidade Federal de Mato Grosso e na Embrapa Agrossilvipastoril, em Sinop - MT. Foram utilizados grãos de feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) colhidos e debulhados manualmente, com teor de água inicial de aproximadamente 19,5% b.s. Os teores de água do produto foram determinados pelo método gravimétrico em estufa a 105 ± 1 °C, até massa constante, em três repetições, de acordo com as Regras para Análises de Sementes (BRASIL, 2009). A secagem do produto foi realizada em uma estufa com circulação forçada de ar, nas temperaturas 50, 60, 70 e 80 ± 1 °C. Para cada temperatura do ar de secagem, foram utilizadas duas amostras com massa de 1000 g, acondicionadas em bandejas com dimensões médias de $320 \times 260 \times 50$ mm. O acompanhamento da secagem do produto foi realizado por diferença de massa, conhecendo o teor de água inicial. Após o início da secagem, as amostras foram pesadas periodicamente. A secagem prosseguiu até o produto atingir o teor de água desejado, aproximadamente 11% b.s.

O coeficiente de difusão efetivo foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida (pela Equação 1), aos dados experimentais da secagem de feijão caupi. Essa equação é a solução analítica da segunda lei de Fick, desconsiderando-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 (BROOKER et al., 1992).

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

em que,

r_e - raio equivalente do produto, m; D_{ef} - coeficiente de difusão efetivo, $m^2 s^{-1}$; n - número de termos da série, e t_s - tempo, s.

A dependência do coeficiente de difusão efetivo com a temperatura foi verificada por meio da equação de Arrhenius (Equação 2). Pela sua estrutura, pode-se observar que a relação de $\ln(D_{ef})$ em função do inverso da temperatura (Ta^{-1}) fornece uma reta cujo coeficiente angular permite estimar o valor da energia de ativação.

A obtenção do valor da energia de ativação possibilitou determinar diferentes parâmetros termodinâmicos para a secagem dos grãos de feijão caupi, como a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs de ativação, de acordo com as Equações 3, 4 e 5 (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009).

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R T_a}\right) \quad (2) \quad \Delta H^* = E_a - RT_a \quad (3)$$

$$\Delta S^* = R \left[\ln k - \ln\left(\frac{k_b}{h_p}\right) - \ln T_a \right] \quad (4) \quad \Delta G^* = \Delta H^* - T_a \Delta S^* \quad (5)$$

em que:

D_0 - fator pré exponencial, $m^2 s^{-1}$; E_a - energia de ativação, $J mol^{-1}$; R - constante universal dos gases, $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$; T_a - temperatura de secagem, K ; ΔH^* - entalpia de ativação, $J mol^{-1}$; ΔS^* - entropia de ativação, $J mol^{-1}$; ΔG^* - energia livre de Gibbs de ativação, $J mol^{-1}$; k_b - constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} J K^{-1}$, e h_p - constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} J s$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Nota-se que o coeficiente de difusão efetivo dos grãos de feijão caupi aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem (Tabela 1). A dependência desse coeficiente com a temperatura de secagem é frequentemente observada na maioria dos estudos de secagem de grãos em que busca-se determinar esse coeficiente, conforme verificou Oliveira et al. (2015) para a secagem de morangos.

TABELA 1. Valores observados dos coeficientes de difusão efetivo (Def) do feijão caupi e temperaturas de secagem utilizadas.

Temperatura (°C)	Def (m^2s^{-1})
50	$4,785 \times 10^{-11}$
60	$4,739 \times 10^{-11}$
70	$7,875 \times 10^{-11}$
80	$1,096 \times 10^{-10}$

A dependência do Def com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius, e assim determinada a energia de ativação (Figura 1). A energia de ativação para a difusão de água nos grãos de feijão caupi durante o processo de secagem e para a faixa de temperatura estudada, foi de $33,82 kJ mol^{-1}$, que corresponde aos encontrados na literatura especializada para diversos produtos agrícolas que de acordo com Zogzas et al. (1996), pode variar de $12,7$ a $110 kJ mol^{-1}$.

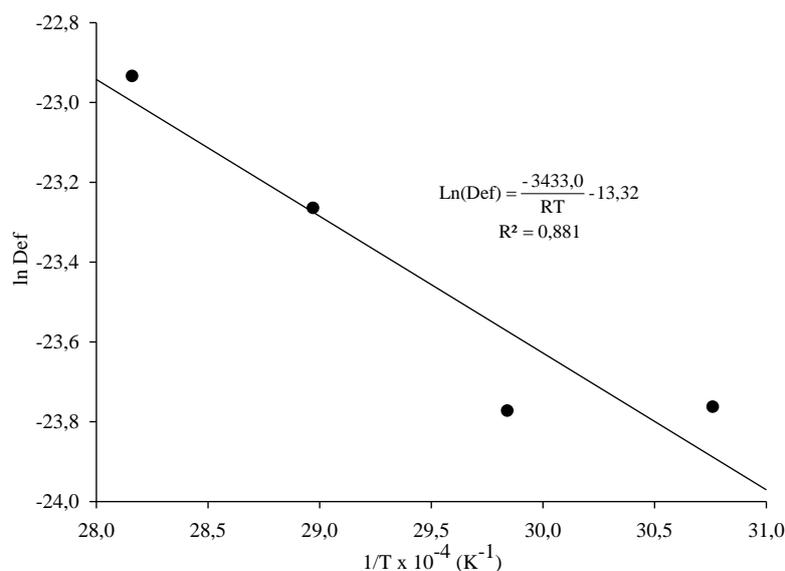


FIGURA 1 - Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva e a temperatura absoluta para os grãos de feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.).

Nota-se, que a energia livre de Gibbs e a entropia de ativação aumentaram, enquanto que a entalpia de ativação diminuiu, ligeiramente com a elevação da temperatura do ar de secagem, para a faixa estudada, o que era esperado com base numa análise matemática das Equações 3, 4 e 5, utilizadas para determinar essas propriedades termodinâmicas (Tabela 2). Esses resultados são coerentes com aqueles relatados por Corrêa et al (2010) para a secagem de frutos de Café.

TABELA 2. Valores da entalpia de ativação (ΔH^*), entropia de ativação (ΔS^*) e energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^*) para as diferentes temperaturas do ar de secagem.

Temperatura (°C)	ΔH^* (J mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ mol ⁻¹)
50	35329,237	-328,952	141,630
60	35246,097	-329,206	144,921
70	35162,957	-329,452	144,921
80	35079,817	-329,690	151,510

CONCLUSÕES: Conclui-se que, o D_{ef} aumentou com a elevação da temperatura do ar, sendo que os valores obtidos variaram entre $4,785 \times 10^{-11}$ e $1,096 \times 10^{-10}$ m² s⁻¹, para a faixa de temperatura de 50 a 80 °C, respectivamente. A relação do coeficiente de difusão com a temperatura de secagem foi descrita pela equação de Arrhenius, apresentando uma energia de ativação de 38,02 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para a difusão líquida no processo de secagem dos grãos de feijão caupi. Observou-se ainda que a entalpia de ativação para a secagem diminuiu, enquanto que a entropia e a energia livre de Gibbs de ativação aumentaram.

REFERÊNCIAS:

- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análises de sementes. Brasília**, 2009, 399 p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; Hall, C. W. *Drying and storage of grains and oilseeds*. Westport: **The AVI Publishing Company**, 1992. 450p.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57 (5), p. 595-601, 2010.
- JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M.; Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92 (2), p. 182-188, 2009.
- OLIVEIRA, G. H. H.; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. Modelling and thermodynamic properties of the drying of strawberries. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 18, n. 4, p. 314-321, out./dez. 2015
- OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.26, n.1, p.181-189, 2006.
- QUIRINO, J. R.; MELO, A. P. C.; VELOSO, V. R. S.; ALBERNAZ, K. C.; PEREIRA, J. M.; Resfriamento artificial na conservação da qualidade comercial de grãos de milho armazenados. **Bragantia**, v 72(1): 378386, 2013.
- ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14 (10), p. 2225 - 2253, 1996.