

Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada¹

Mathematical modelling of thin-layer drying in peanut fruit

Willian Dias Araujo², André Luís Duarte Goneli², Paulo Cesar Corrêa³, Cesar Pedro Hartmann Filho² e Elton Aparecido Siqueira Martins^{2*}

RESUMO - Este trabalho teve por objetivo ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada, submetidos a diferentes temperaturas do ar de secagem. Foram utilizados frutos de amendoim da cultivar IAC 505. Os frutos de amendoim foram submetidos à secagem em estufa de ventilação forçada com diferentes níveis de temperatura (40; 50; 60 e 70 °C). Aos dados experimentais foram ajustados dez modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representação da cinética de secagem em camada delgada. Baseado nos resultados encontrados, conclui-se que dentre os modelos ajustados aos dados experimentais, o modelo de Page foi o escolhido para representar o fenômeno de secagem em camada delgada dos frutos de amendoim. O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura, e a sua relação com a temperatura de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius. As propriedades termodinâmicas entalpia e entropia tiveram seus valores reduzidos com aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto que os valores da energia livre de Gibbs aumentam com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: *Arachis hypogaea* L.. Modelo de Page. Difusividade efetiva. Energia de ativação. Propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT - The aim of this study was to fit mathematical models to the experimental data from the thin-layer drying of peanut fruit subjected to different drying-air temperatures. Peanut fruit from the IAC 505 cultivar were used. The peanut fruit were subjected to drying in a forced ventilation oven at different temperature levels (40, 50, 60 and 70 °C). Ten mathematical models, traditionally used to represent the kinetics of thin-layer drying, were fit to the experimental data. Based on the results, it can be concluded that among the models adjusted to the experimental data, the Page model was chosen to represent the phenomenon of thin-layer drying in peanut fruit. The effective diffusion coefficient increases with the rise in temperature, and its relation to the drying temperature can be described by the Arrhenius equation. The values for the thermodynamic properties, enthalpy and entropy, were reduced with the increasing temperature of the drying air, while the values for Gibbs free energy increased with the increase in temperature.

Key words: *Arachis hypogaea* L.. Page model. Effective diffusivity. Activation energy. Thermodynamic properties.

DOI: 10.5935/1806-6690.20170052

*Autor para correspondência

Recebido para publicação em 27/02/2014; aprovado em 16/11/2016

¹Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor

²Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados-Itahum, km 12, CEP: 79804-970, Dourados-MS, Brasil, williandiasaraujo@hotmail.com, andregoneli@ufgd.edu.br, cphartmann21@hotmail.com, elton_asm@yahoo.com.br

³Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil, copace@ufv.br

INTRODUÇÃO

O amendoim geralmente é colhido com teor de água inadequado para uma correta e eficiente conservação, sendo necessária a redução da quantidade excessiva de água do material. Para isso a secagem é indispensável, além de ser o processo mais utilizado no intuito de manter a qualidade e estabilidade do produto agrícola após a colheita.

Nos estudos relacionados aos sistemas de secagem, o dimensionamento, a otimização e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, podem ser feitos através de simulações matemáticas, em que para isso faz-se uso de modelos matemáticos que possam representar satisfatoriamente a perda de água durante o processo de secagem para camadas delgadas do produto (BERBERT *et al.*, 1995). Sendo que uma camada espessa é constituída por um conjunto de camadas delgadas (KASHANINEJAD *et al.*, 2007). Atualmente a literatura especializada apresenta diferentes modelos matemáticos capazes de descrever a secagem de produtos agrícolas em camada delgada ao longo do tempo, sendo eles, teóricos, semiteóricos e os empíricos.

Os modelos teóricos consideram as condições externas e os mecanismos internos de transferência de energia e massa entre o ar de secagem e o produto. Modelos semiteóricos normalmente são derivações da segunda lei de Fick ou de modificações de modelos simplificados, embora se restrinja apenas para as faixas de temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e teor de água trabalhada, característica principal dos modelos empíricos (PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA, 2002). Estes modelos têm sido aplicados por diferentes autores nos mais diferentes tipos de espécies (FARIA *et al.*, 2012; MADUREIRA *et al.*, 2011; MENEGHETTI *et al.*, 2012; MORAIS *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2012; PEREZ *et al.*, 2013; VENTURINI *et al.*, 2012).

O modelo da difusão é o modelo mais estudado entre os modelos teóricos aplicados ao processo de secagem de produtos agrícolas. Uma vez que estes modelos baseados na segunda Lei de Fick não são rigorosamente representativos dos diversos mecanismos que prevalecem no transporte de água em produtos agrícolas, o coeficiente de difusão determinado é considerado aparente ou efetivo (ROCA *et al.*, 2008).

A partir da utilização do modelo da difusão é possível determinar as principais propriedades termodinâmicas envolvidas no processo de secagem, como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia ocorrida na interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de

secagem. 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; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005).

Já a energia livre de Gibbs pode indicar o quanto a água esta ligada ao produto, além de fornecer um critério de avaliação sobre a remoção desse fluido. A espontaneidade do processo de secagem está diretamente relacionada com os valores de energia livre de Gibbs, ou seja, se os valores forem negativos o processo é caracterizado como espontâneo, mas se os valores forem positivos o processo torna-se não-espontâneo (TELIS *et al.*, 2000). Essa energia é considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de secagem.

Diante da limitação de informações a respeito do pré-processamento do amendoim, objetivou-se com o presente trabalho estudar a cinética de secagem dos frutos de amendoim, ajustando diferentes modelos matemáticos aos dados observados, além de obter o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas durante a secagem dos produtos.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas da Faculdade de Ciências Agrárias, pertencente à Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), localizada no município de Dourados, MS.

Foram utilizados frutos de amendoim da cultivar IAC 505, do grupo vegetativo e comercial Runner, o qual foi cultivado na Fazenda Experimental da UFGD. Após a colheita, os frutos apresentaram teores de água próximos a 0,56 decimal b.s. Os teores de água do produto foram determinados pelo método gravimétrico em estufa, a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em duas repetições (BRASIL, 2009).

Os frutos de amendoim foram submetidos a cinco tratamentos de secagem, compostos por diferentes temperaturas e umidades relativas, conforme Tabela 1.

Para a secagem dos frutos de amendoim, utilizou-se uma estufa de esterilização e secagem da marca Nova Ética, modelo 400/5ND, com ventilação forçada e capacidade de 150 litros. No interior da estufa, os frutos de amendoim foram acondicionados em embalagens de 15 x 15 cm de tecido do tipo organza, impermeável à água, confeccionados especificamente para este fim. As embalagens contendo o produto foram dispostas em

Tabela 1 - Condições do ar de secagem aos quais os frutos de amendoim foram submetidos

Temperatura (°C)	40	50	60	70
Umidade realtiva (%)	19	12	7	6

bandejas metálicas removíveis com fundo telado para permitir a passagem do ar através da camada de produto, sendo utilizadas duas bandejas com duas embalagens não sobrepostas em cada totalizando, para cada temperatura de secagem utilizada, quatro repetições. A temperatura e a umidade relativa do ar ambiente onde se encontrava a estufa foram monitoradas por meio de psicrômetro instalado próximo à estufa, contendo as amostras.

A redução do teor de água dos frutos de amendoim durante a secagem foi acompanhada com o uso de uma balança com resolução de 0,01 g pelo método gravimétrico. Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente, onde o espaçamento entre as leituras foi controlado pela diferença de massa entre uma leitura e outra (conhecendo-se o teor de água inicial), evitando diferenças elevadas de teor de água entre as leituras. O teor de água considerado como ponto final da secagem, para fins de modelagem matemática, foi de, aproximadamente, 0,04 decimal b.s.

A razão de umidade dos frutos de amendoim durante a secagem nas diferentes condições de ar foi determinada por meio da seguinte expressão:

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

em que: *RU*: razão de umidade do produto, adimensional; *U**: teor de água do produto, decimal b.s.; *U_e**: teor de

água de equilíbrio do produto, decimal b.s.; e *U_i**: teor de água inicial do produto, decimal b.s.

Os dados do teor de água de equilíbrio, necessários para a determinação da razão de umidade nas condições de temperatura e umidade relativa do ar avaliada no presente estudo, foram obtidos a partir do trabalho desenvolvido por Corrêa *et al.* (2007a), conforme mostrado a seguir.

$$U_e^* = \left[\frac{\ln(1-UR)}{-0,0005(T + 51,6248)} \right]^{1,5244} \quad (2)$$

em que: *UR*: umidade relativa, decimal; *T*: temperatura do ambiente, °C; e *U_e**: umidade de equilíbrio, decimal b.s.

Em todas as condições testadas, modelos tradicionalmente utilizados para descrever a cinética de secagem em camada delgada de produtos agrícolas foram ajustados aos valores de razão de umidade em função do tempo de secagem. Na Tabela 2, apresentam-se os modelos avaliados neste trabalho.

O coeficiente de difusão efetivo dos frutos de amendoim, para as diferentes condições de secagem, foi calculado utilizando a Equação 13, baseado na teoria da difusão líquida. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica do produto como esférica e com aproximação de oito termos.

Tabela 2 - Modelos matemáticos utilizados para prever a secagem de produtos agrícolas em camada delgada

Designação do modelo	Modelos	
Aproximação da Difusão	$RU = a \exp(-k \theta) + (1 - a) \exp(-k b \theta)$	(3)
Dois Termos	$RU = a \exp(-k_o \theta) + b \exp(-k_i \theta)$	(4)
Exponencial de Dois Termos	$RU = a \exp(-k \theta) + (1 - a) \exp(-k a \theta)$	(5)
Henderson e Pabis Modificado	$RU = a \exp(-k \theta) + b \exp(-k_o \theta) + c \exp(-k_i \theta)$	(6)
Logarítmico	$RU = a \exp(-k \theta) + c$	(7)
Midilli	$RU = a \exp(-k \theta^n) + b \theta$	(8)
Page	$RU = \exp(-k \theta^n)$	(9)
Thompson	$RU = \exp\{-[a - (a^2 + 4 b \theta)^{0,5}]/2b\}$	(10)
Verna	$RU = a \exp(-k \theta) + (1 - a) \exp(-k_i \theta)$	(11)
Wang e Sing	$RU = 1 + a \theta + b \theta^2$	(12)

k, *k_o*, *k_i*: constantes de secagem, h⁻¹; *a*, *b*, *c*, *n*: coeficientes dos modelos; *θ*: tempo de secagem, h

O modelo de difusão efetivo para a forma geométrica esférica, considerando o raio equivalente dos frutos (8,97 mm), que foi obtido por meio de regressão não linear, a partir da seguinte equação:

$$RU = \frac{U^* - U_c^*}{U_i^* - U_c^*} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 D_i \theta}{9 \left(\frac{3}{R_c}\right)^2}\right] \quad (13)$$

em que: D_i : coeficiente de difusão, $m^2 s^{-1}$; R_c : distância radial até a superfície, m; e n : número de termos.

Para avaliar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita da seguinte forma:

$$D_i = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT_a}\right) \quad (14)$$

em que: D_0 : fator pré-exponencial; E_a : energia de ativação, $kJ mol^{-1}$; R : constante universal dos gases, $8,314 kJ kmol^{-1} K^{-1}$; e T_a : temperatura absoluta, K .

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem dos frutos de amendoim, foram determinadas através do método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009), de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta h = E_a - RT \quad (15)$$

$$\Delta S = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{K_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (17)$$

em que: Δh : entalpia específica, $J mol^{-1}$; Δs : entropia específica, $J mol^{-1} K^{-1}$; ΔG : energia livre de Gibbs, $J mol^{-1}$; k_B : constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} J k^{-1}$; e h_p : constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} J s^{-1}$.

Aos dados experimentais de razão de umidade dos frutos de amendoim foram ajustados os modelos matemáticos dispostos na Tabela 2 e na Equação 13, por meio de análise de regressão não linear, pelo método de Gauss-Newton e seleção do modelo matemático adequado para expressar a relação entre as variáveis estudadas. Para determinar o grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais, para cada temperatura de secagem utilizada, considerou-se as maiores magnitudes do coeficiente de correlação (R) e verificação da normalidade dos erros (teste de Shapiro-Wilk), valores reduzidos do erro médio relativo (P), e do desvio padrão da estimativa (SE), além da tendência de distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso). Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, utilizou-se o programa computacional STATISTICA 7.0®. O erro médio relativo (P) e o desvio-padrão da estimativa (SE) para cada um dos

modelos foram calculados através das Equações 18 e 19, respectivamente.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (18)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (19)$$

em que: n : número de observações experimentais; Y : valor observado experimentalmente; \hat{Y} : valor estimado pelo modelo; e GLR : graus de liberdade do modelo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3, encontram-se as magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e o coeficiente de correlação (R) e as tendências de distribuição dos resíduos utilizados para a comparação entre os dez modelos ajustados aos dados experimentais de razão de umidade devido a secagem dos frutos de amendoim em diferentes condições de temperatura do ar.

De acordo com a Tabela 3, pode-se observar que, à exceção do modelo de Wang e Sing, todos os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,99 e com normalidade dos resíduos atestada pelo teste de Shapiro-Wilk. Uma vez que o quadrado do coeficiente de correlação representa os valores do coeficiente de determinação (R^2), segundo Kashaninejad *et al.* (2007), todos os modelos da Tabela 3 podem representar satisfatoriamente o fenômeno de secagem, por apresentarem valores do coeficientes de determinação superiores a 0,98. Mohapatra e Rao (2005) relatam que a utilização do coeficiente de determinação como o único critério de avaliação para a seleção dos modelos de secagem, não constitui um bom parâmetro para representação do fenômeno de secagem, sendo necessária a análise conjunta de outros parâmetros estatísticos.

Analisando a Tabela 3, constata-se que, dentre os dez modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de secagem dos frutos de amendoim, apenas os modelos Exponencial de Dois Termos e Wang e Sing apresentaram magnitudes do erro médio relativo superiores a 10%. Segundo Kashaninejad *et al.* (2007) os valores do erro médio relativo indicam desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo, enquanto Mohapatra e Rao (2005) consideram modelos com valores de erro médio relativo superiores a 10% inadequados para a descrição de um determinado fenômeno.

Além dos valores do coeficiente de determinação e do erro médio relativo, também foram calculados os

valores do desvio padrão da estimativa. Este parâmetro estatístico indica a capacidade de um modelo em descrever com fidelidade um determinado processo físico, sendo que quanto menor for sua magnitude melhor será a qualidade de ajuste do modelo em relação aos dados observados (DRAPER; SMITH, 1998). Assim, analisando a Tabela 3, nota-se que os modelos Aproximação da difusão, Dois Termos, Henderson e Pabis Modificado, Midilli e Page se destacam dentre os demais, por apresentarem os menores valores para todas as condições do ar de secagem.

Verifica-se também na Tabela 3 que apenas os modelos Henderson e Pabis Modificado e Wang e Sing não apresentaram distribuição aleatória dos resíduos em todas as temperaturas do ar de secagem. Segundo Goneli *et al.* (2011), se as distribuições dos resíduos formam figuras geométricas ou tendem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada como tendenciosa e o modelo inadequado para representar

o fenômeno em questão, conforme ilustrado na Figura 1, em que para o modelo de Page a distribuição dos resíduos é dita aleatória, enquanto para o modelo de Wang e Sing a distribuição dos resíduos é tendenciosa.

Levando em consideração todos os parâmetros estatísticos pré-estabelecidos além da distribuição dos resíduos, apenas os modelos Exponencial de Dois Termos, Henderson e Pabis Modificado e Wang e Sing não representam satisfatoriamente a cinética de secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. Assim, todos os demais modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais podem ser recomendados e utilizados para a representação do fenômeno de cinética de secagem dos frutos de amendoim em camada delgada.

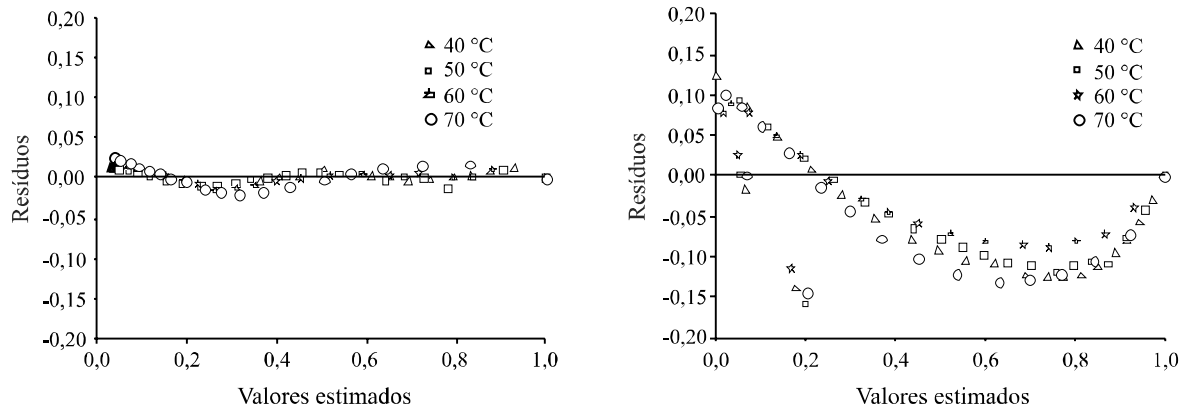
Dentre os modelos recomendados para representação da cinética de secagem em camada delgada dos frutos de amendoim, o tradicional modelo de Page é

Tabela 3 - Parâmetros estatísticos e a tendências de distribuição de resíduos (A = Aleatório e T = Tendencioso) obtidos para os modelos utilizados na secagem dos frutos de amendoim

Modelos	40°C			Resíduo	50°C			Resíduo
	SE (decimal)	P (%)	R (decimal)		SE (decimal)	P (%)	R (decimal)	
(3)	0,0097	4,7781	0,9995**	A	0,0096	5,2208	0,9995**	A
(4)	0,0090	3,1555	0,9996**	A	0,0095	4,3364	0,9995**	A
(5)	0,0107	6,9138	0,9994**	A	0,0098	5,8173	0,9994**	A
(6)	0,0044	1,5834	0,9999**	A	0,0045	1,2320	0,9999**	A
(7)	0,0148	6,2313	0,9989**	A	0,0142	4,4770	0,9989**	A
(8)	0,0056	2,0884	0,9998**	A	0,0059	1,4517	0,9998**	A
(9)	0,0077	4,5836	0,9997**	A	0,0069	3,5984	0,9997**	A
(10)	0,0085	1,8645	0,9996**	A	0,0100	2,4476	0,9994**	A
(11)	0,0097	4,7785	0,9995**	A	0,0096	5,2202	0,9995**	A
(12)	0,0994	46,5921	0,9493**	T	0,0924	43,1480	0,9506**	T
Modelos	60°C			Resíduo	70°C			Resíduo
	SE (decimal)	P (%)	R (decimal)		SE (decimal)	P (%)	R (decimal)	
(3)	0,0055	1,0148	0,9998**	A	0,0040	0,8521	0,9999**	A
(4)	0,0051	0,9378	0,9998**	A	0,0036	0,7290	0,9999**	A
(5)	0,0072	3,6617	0,9997**	A	0,0166	10,5622	0,9983**	A
(6)	0,0042	1,2315	0,9999**	A	0,0021	0,5806	0,9999**	T
(7)	0,0069	2,6045	0,9997**	A	0,0100	4,8055	0,9994**	A
(8)	0,0047	1,8601	0,9998**	A	0,0062	3,1355	0,9997**	A
(9)	0,0095	5,0605	0,9995**	A	0,0153	8,4298	0,9986**	A
(10)	0,0058	2,3687	0,9998**	A	0,0080	4,2958	0,9996**	A
(11)	0,0055	1,0149	0,9998**	A	0,0040	0,8521	0,9999**	A
(12)	0,0701	31,611	0,9726**	T	0,0966	43,7343	0,9440**	T

** - significativo a 1% de probabilidade pelo teste de Shapiro-Wilk

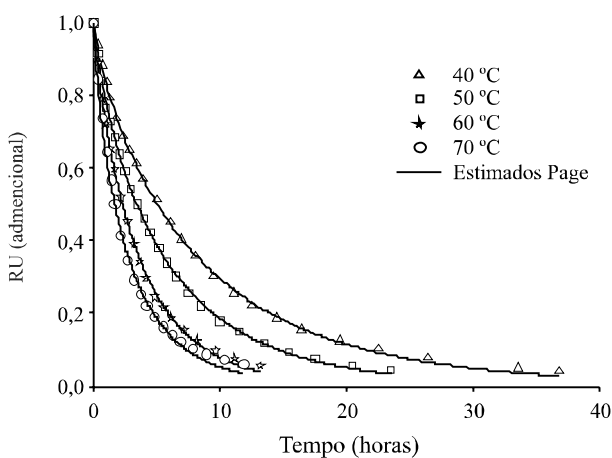
Figura 1 - Distribuição dos resíduos obtidos para os modelos de Page e Wang e Sing utilizados na modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim



o matematicamente mais simples, com reduzido número de parâmetros, simplificando assim sua aplicação em simulações de secagem. Dessa forma, este modelo foi selecionado para representar a cinética de secagem dos frutos de amendoim.

Na Figura 2, apresenta-se as curvas de secagem em camada delgada dos frutos de amendoim, representadas pelo modelo de Page. Nesta figura, a secagem esta representada pelos valores experimentais e estimados da razão de umidade em função do tempo, para as temperaturas de secagem de 40; 50; 60 e 70 °C. O bom ajuste do modelo de Page fica evidenciado pela proximidade dos valores experimentais em relação à curva estimada pelo modelo em todas as condições estudadas.

Figura 2 - Valores de razão de umidade experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem dos frutos do amendoim em camada delgada



Na Figura 2, verifica-se que o processo de secagem ocorre predominantemente em período de secagem a taxa decrescente, provavelmente relacionado com a maior resistência a transferências de água no interior do produto, tornando a taxa de evaporação superficial superior à taxa de reposição de água na superfície do produto (KASHANINEJAD *et al.*, 2007).

Observando a Figura 2, nota-se que a curva característica do modelo de Page apresentou um bom ajuste junto aos valores observados, em todas as temperaturas do ar de secagem. Ainda nesta figura, também é possível observar a influência da temperatura sobre as curvas de secagem, onde o aumento da temperatura do ar ocasionou uma maior taxa de remoção de água do produto, onde os frutos de amendoim necessitaram de 36,8; 23,5; 13,1 e 11,8 horas, nas temperaturas de 40; 50; 60 e 70 °C, respectivamente, para que atingissem o teor de água de aproximadamente, 0,04 decimal b.s.

Na Tabela 4 são apresentados, os coeficientes do modelo de Page (Equação 9) ajustados aos dados observados durante a secagem em camada delgada dos frutos de amendoim, para as diferentes temperaturas do ar de secagem utilizadas.

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que somente o parâmetro (k) do modelo de Page apresenta variação em sua magnitude com a variação da temperatura do ar de secagem. A constante de secagem (k), que representa as condições externas de secagem, pode ser utilizada como uma aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada com a difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo (BABALIS; BELESSIOTIS, 2004).

Tabela 4 - Parâmetros do modelo de Page para diferentes temperaturas do ar de secagem dos frutos de amendoim

Temperatura (°C)	k	n
40	0,1809	0,8280
50	0,2481	0,8303
60	0,3325	0,8838
70	0,4538	0,8128

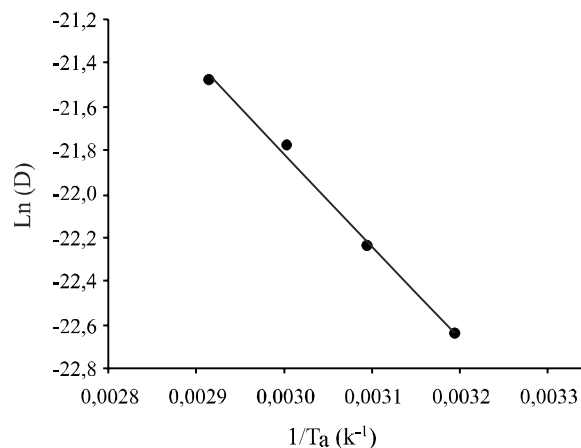
Com a elevação da temperatura, houve aumento nos valores encontrados para o parâmetro “k”, e esses valores indicam que a taxa de secagem se eleva com o aumento da temperatura do ar. Para o parâmetro “n” do modelo de Page, que reflete a resistência interna do produto à secagem, não houve nenhuma tendência observada em seus valores em função do incremento da temperatura.

Na Tabela 5, são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetivo obtidos durante a secagem dos frutos de amendoim, para diferentes condições de temperatura do ar (40; 50; 60 e 70 °C).

Pode-se observar na Tabela 5, que os valores do coeficiente de difusão efetivo dos frutos de amendoim, aumentam com o incremento da temperatura do ar de secagem. O aumento da temperatura promove a redução da viscosidade da água que é uma medida de resistência, com isso ocorrem alterações na difusão da água nos capilares do produto, tornando favorável o caminhar desse fluido do interior para as extremidades dos frutos de amendoim. Quando se eleva a temperatura acaba havendo aumento nas vibrações moleculares da água, e isso contribui para que a difusão ocorra mais rapidamente (GONELI *et al.*, 2007). Normalmente o coeficiente de difusão efetivo é utilizado, devido à complexidade além de limitadas informações a respeito do movimento da água no interior dos alimentos durante a secagem. As variações entre os valores do coeficiente de difusão efetivo encontrada nos frutos de amendoim, no presente trabalho, ficaram entre 1,4760 a $4,7062 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para a faixa de temperatura de 40 a 70 °C.

A Figura 3 mostra os valores de $\ln(D)$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/K^{-1}$) obtidos para os frutos de amendoim.

Figura 3 - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem dos frutos de amendoim



Observa-se na Figura 3, que os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram linearmente sua dependência com relação à temperatura do ar de secagem, concordando com os resultados relatados por Costa *et al.* (2011) e Faria *et al.* (2012). A inclinação da curva da representação de Arrhenius fornece a relação E_a/R , enquanto a sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de D_0 . A Equação 20, a seguir, apresenta

Tabela 5 - Coeficientes de difusão efetivo ajustados às diferentes temperaturas de secagem em camada delgada dos frutos de amendoim

Temperatura (°C)	$D \times 10^{-10} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$	SE (adimensional)	R (decimal)
40	1,4760	0,0689	0,9826
50	2,2108	0,0643	0,9829
60	3,5081	0,0804	0,9767
70	4,7062	0,0633	0,9848

os coeficientes da equação de Arrhenius ajustados para o coeficiente de difusão efetivo dos frutos de amendoim, calculados de acordo com a Equação 14.

$$D_i = 1,1211 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{35.244,7088}{RT_a}\right) \quad (20)$$

Pode-se observar na Equação 20 que, no presente trabalho, a energia de ativação para a difusão líquida durante a secagem foi de aproximadamente 35,24 kJ mol⁻¹, para os frutos de amendoim, na faixa de temperatura estudada (40; 50; 60 e 70 °C). Corrêa *et al.* (2007b), admitem que a energia de ativação indica a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto, uma vez que, nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade da água no produto. Na literatura especializada, são encontrados valores da energia de ativação para diversos produtos agrícolas (COSTA *et al.*, 2011; GONELI *et al.*, 2009; MORAIS *et al.*, 2013; RESENDE *et al.*, 2007; SOUSA *et al.*, 2011). A energia de ativação para produtos agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ mol⁻¹ (ZOGZAS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1996), estando a energia de ativação encontrada no presente trabalho dentro da faixa destes valores propostos por estes autores.

Na Tabela 6 pode-se observar os valores das propriedades termodinâmicas (entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs) encontradas no processo de secagem dos frutos de amendoim em diferentes temperaturas.

Os valores de entalpia sofreram redução durante a secagem dos frutos de amendoim, com o aumento da temperatura do ar (Tabela 6). Corrêa *et al.* (2010), trabalhando com café também observaram comportamento semelhante quanto a entalpia. Esse comportamento era esperado, uma vez que, imaginado o fruto como um sistema termodinâmico, o aumento da temperatura do ar de secagem promove aumento da pressão parcial de vapor de água no fruto, enquanto a do ar permanece constante. Assim, ocorre o aumento na velocidade da difusão de água do interior para a superfície do fruto e, conseqüentemente, perda de água do fruto por dessorção. Ademais, no

caso do processo de secagem descrito, os valores de variação de entalpia permitiram atestar que há uma maior estabilidade das interações das moléculas de água entre si, assim como as do produto, em comparação àquelas entre a água e o produto, ou seja, as interações água-água e produto-produto são entalpicamente mais estáveis em comparação às interações água-produto, repercutindo em uma diminuição de entalpia ao final de secagem e, conseqüentemente, indicando uma menor quantidade de energia necessária para remover a água ligada ao produto com a elevação do fator (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

A energia necessária para a retirada da água do produto, que na secagem ocorre por difusão, é composta pela entalpia de vaporização da água livre e a entalpia de vaporização da água no produto ou calor isostérico (GONELI *et al.*, 2010). Uma vez que em todas as temperaturas do ar utilizadas a variação do teor de água inicial e final foi a mesma, a energia necessária para quebrar as ligações da água com água e água com superfície adsorvente (calor isostérico) foi constante, ocorrendo variação somente na entalpia de vaporização da água livre. Com o aumento da temperatura e conseqüente aumento da pressão parcial de vapor da água no interior do fruto ocorre redução na entalpia de vaporização da água livre, e, portanto, no balanço de entalpia final, com a elevação da temperatura do ar de secagem ocorre redução na entalpia do processo de difusão de água no produto durante a secagem.

Analisando o comportamento da entropia na Tabela 6, observa-se que, para os frutos de amendoim, esta propriedade termodinâmica comportou-se de forma similar à entalpia, onde seus valores foram reduzidos com o aumento da temperatura. A entropia é uma grandeza termodinâmica ligada ao grau de desordem, onde seus valores se elevam durante um processo natural em um sistema isolado (GONELI *et al.*, 2010). Com a elevação da temperatura do ar de secagem e conseqüente aumento na pressão parcial de vapor da água no produto, também ocorre aumento na excitação das moléculas de água e redução da viscosidade da água, fatores que combinados propiciam o aumento da velocidade do processo de difusão de água e redução da entropia no processo. Os valores

Tabela 6 - Propriedades termodinâmicas do processo de secagem dos frutos de amendoim

Temperatura (°C)	Δh (kJ mol ⁻¹)	Δs (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
40	32,6411	-0,1678	85,1860
50	32,5580	-0,1681	86,8652
60	32,4748	-0,1683	88,5470
70	32,3917	-0,1686	90,2313

negativos da entropia podem estar atribuídos à existência de adsorção química e ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA *et al.*, 2008).

Ainda na Tabela 6, observa-se que, para os frutos do amendoim, houve aumento nos valores da energia livre de Gibbs, proporcionalmente ao aumento da temperatura do ar de secagem. Logo, permitiu-se confirmar o aumento do trabalho realizado para tornar os sítios de sorção disponíveis (NKOLO MEZE'E; NOAH NGAMVENG; BARDET, 2008), elevando a capacidade de transferência de moléculas de água do produto para o ar de secagem (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Além disso, o valor positivo da energia livre de Gibbs caracterizou a presente reação como endergônica, em que uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido é requerida para que ocorra a reação. Esse comportamento é esperado, uma vez que o processo de desorção apresentado foi não espontâneo, posto as amostras estarem inicialmente em um ambiente com maior umidade relativa (colheita), sendo posteriormente submetidas a uma menor umidade relativa (secagem).

Conforme já discutido anteriormente para entalpia e entropia, o aumento da temperatura do ar de secagem promove aumento na difusão de água para a superfície do produto, indicando maior trabalho realizado. A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica responsável por quantificar a máxima energia liberada em um processo sendo que, em condições de temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs pode servir de indicativo quanto ao trabalho útil realizado (NKOLO MEZE'E; NOAH NGAMVENG; BARDET, 2008).

CONCLUSÕES

1. Dentre os modelos testados, Dois Termos, Henderson e Pabis Modificado, Midilli e Page apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, sendo o modelo de Page selecionado para a representação da cinética de secagem dos frutos de amendoim em camada delgada;
2. A entalpia específica e a entropia específica tiveram seus valores reduzidos com o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto a energia livre de Gibbs teve seus valores aumentados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul - FUNDECT e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível

Superior - CAPES pelo auxílio financeiro para a condução e divulgação desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- BABALIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying condition on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 3, p. 449-458, 2004.
- BERBERT, P. A. *et al.* Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 60, n. 3, p. 167-73, 1995.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 395 p.
- CORRÊA, P. C. *et al.* Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.
- CORRÊA, P. C. *et al.* Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 501-507, 2007b.
- CORRÊA, P. C. *et al.* Sorption isotherms and isosteric heat of peanut pods, kernels and hulls. **Food Science and Technology International**, v. 13, n. 3, p. 231- 238, 2007a.
- COSTA, L. M. *et al.* Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712 p.
- FARIA, R. Q. *et al.* Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- GONELI, A. L. D. *et al.* Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.
- GONELI, A. L. D. *et al.* Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, n. 11, p. 64-73, 2009. Volume especial café.
- GONELI, A. L. D. *et al.* Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2011.
- GONELI, A. L. D. *et al.* Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASABE**, v. 53, n. 1, p. 191-197, 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, n. 2, p. 182-188, 2009.

- KASHANINEJAD, M. *et al.* Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.
- MADUREIRA, I. A. *et al.* Cinética de secagem da polpa do figo-da-india. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 13, p. 345-354, 2011. Número especial.
- MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v. 38, n. 5, p. 505-510, 2005.
- MENEGHETTI, V. L. *et al.* Modelos matemáticos para a secagem intermitente de arroz em casca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 10, p. 1115-1120, 2012.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.
- MORAIS, S. J. S. *et al.* Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). **Revista Ciência Agrônômica**, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.
- MOREIRA, R. *et al.* Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.
- NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* J. L.). **Thermochimica Acta**, v. 468, n. 1/2, p. 1-5, 2008.
- OLIVEIRA, D. E. C. *et al.* Cinética de secagem dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 11, n. 2, p. 190-201, 2012.
- OLIVEIRA, D. E. C. *et al.* Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão. **Bioscience Journal**, v. 30, n. 3, p. 147-157, 2014.
- OLIVEIRA, G. H. H. *et al.* Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 4, p. 314-321, 2015.
- PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 4, p. 349-357, 2002.
- PEREZ, L. G. *et al.* Cinética de secagem da polpa cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) pré-desidratada por imersão-impregnação. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 44, n. 1, p. 102-106, 2013.
- RESENDE, O. *et al.* Bean moisture diffusivity and drying kinetics: a comparison of the liquid diffusion model when taking into account and neglecting grain shrinkage. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 1, p. 51-58, 2007.
- ROCA, E. *et al.* Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, v. 106, n. 4, p. 1428-1437, 2008.
- SOUSA, K. A. *et al.* Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agrônômica**, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.
- TELIS, V. R. N. *et al.* Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, n. 1/2, p. 49-56, 2000.
- VENTURINI, T. *et al.* Estudo da secagem e extração de sementes de mamão (*Carica Papaya* L.). **Revista Eletronica em Gestao, Educacao e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, p. 950-959, 2012.
- ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.