

FERNANDO MENDES BOTELHO

CINÉTICA DE SECAGEM, PROPRIEDADES FÍSICAS E HIGROSCÓPICAS
DOS FRUTOS E CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO DOS
GRÃOS DE *Coffea canephora*

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

B748c
2012

Botelho, Fernando Mendes, 1983-

Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de *Coffea canephora* / Fernando Mendes Botelho. – Viçosa, MG, 2012.
xii, 129f. : il. ; (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Paulo Cesar Corrêa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Café - Qualidade. 2. Café - Secagem.
3. *Coffea canephora*. 4. Modelos matemáticos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. II. Título.

CDD 22. ed. 633.73

FERNANDO MENDES BOTELHO

CINÉTICA DE SECAGEM, PROPRIEDADES FÍSICAS E HIGROSCÓPICAS
DOS FRUTOS E CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO DOS
GRÃOS DE *Coffea canephora*

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 12 de novembro de 2012.

Prof. Evandro de Castro Melo
(Coorientador)

Prof. Adílio Flauzino de Lacerda Filho

Prof. Osvaldo Resende

Dr. Sérgio Lopes Donzeles

Paulo César Corrêa
(Orientador)

Aos meus pais José Arnaldo Rodrigues Botelho e Ana Mendes Botelho e aos meus irmãos Fabiano, Frederico, Flávio e Fabrício pelo exemplo de vida, amor, carinho, confiança, bondade, incentivo e dedicação incondicional.

DEDICO

À minha amada esposa, Sílvia de Carvalho Campos Botelho, pela paciência, carinho, companheirismo, incentivo, ensinamentos, conselhos, compreensão, afeto e amor irrestrito.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, luz, saúde, sabedoria, dons e presença constante em toda a minha vida.

Aos meus pais e irmãos por terem compreendido e suportado minha ausência em tantos momentos importantes e sempre permanecerem ao meu lado com incentivos e votos de sucesso e felicidades.

Ao professor Paulo Cesar Corrêa pela orientação, amizade, oportunidade, conselhos, confiança, ensinamentos e principalmente pelo primordial apoio nesta marcante etapa de minha formação pessoal e profissional.

Aos professores Paulo Roberto Cecon e Evandro de Castro Melo, pelos auxílios e sugestões.

Aos professores Osvaldo Resende e Adílio Flauzino de Lacerda Filho e ao Dr. Sérgio Maurício Lopes Donzeles pela participação na banca, sugestões e contribuições.

À minha esposa Sílvia, pelo amor, apoio, incentivo e ajuda, fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao professor Tetuo Hara, pelos conselhos, ensinamentos, amizade, sugestões e incentivos, cruciais para minha formação pessoal e profissional e para concretização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e, em especial, ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do curso.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pela amizade e pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos Mayra e Guillermo, pela amizade, apoio, companheirismo e ajuda primordiais para conclusão desse trabalho.

À Dona Marinalda, Seu Nilo, “Tia Lia”, Juliana, Adriana, Fernanda e Rodolfo, pelo exemplo, simplicidade, conselhos, receptividade, amizade, carinho, confiança e apoio fundamentais, principalmente nesta atual fase da minha vida.

Aos amigos da pós-graduação Fernanda, Pedro, Kátia e Maycon, pelo incentivo e amizade.

Aos amigos Gabriel, Rômulo, Jonathas, Fernando Júnior, Pedro, Edson, Ede, Breno e Bruno, pela amizade sincera.

Aos amigos de Sinop (MT), em especial à Solenir, Sérgio (Chico), Roberta, Frederico, Rodrigo, Adriana e Roselene, pela receptividade, amizade, apoio e auxílio.

Aos meus avós, tios e primos pelo incentivo e apoio.

Aos amigos do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (Centreinar), pela amizade incentivo e apoio constantes.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que de alguma forma contribuíram para que essa importante etapa da minha vida se concretizasse.

MUITO OBRIGADO!

BIOGRAFIA

FERNANDO MENDES BOTEHO, filho de José Arnaldo Rodrigues Botelho e Ana Mendes Botelho, nasceu na cidade de Brasília de Minas, situada no norte do estado de Minas Gerais, em 11 de março de 1983.

Em maio de 2002, iniciou o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa (MG), graduando-se em março de 2007. Nesse mesmo mês e ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Engenharia Agrícola da UFV, na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, obtendo o Título de *Magister Scientiae*, em fevereiro de 2009.

Em Março de 2009, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Doutorado, em Engenharia Agrícola da UFV, na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa de tese, requisito indispensável para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*, em novembro de 2012.

Desde julho de 2010 é professor assistente da Universidade Federal de Mato Grosso - *Campus Sinop*, nas áreas de Termodinâmica e Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 1 - Equilíbrio higroscópico e análise termodinâmica da sorção de água em frutos de <i>Coffea canephora</i>	7
1.1 INTRODUÇÃO	7
1.2 MATERIAL E MÉTODOS	10
1.2.1 Obtenção dos teores de água de equilíbrio e modelagem matemática	10
1.2.2. Propriedades termodinâmicas da sorção	13
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
1.3.1 Modelagem matemática da sorção dos frutos de <i>C. canephora</i>	18
1.3.2 Avaliação da histerese	22
1.3.3 Calor isostérico integral de adsorção e dessorção	24
1.3.4 Entropia diferencial	27
1.3.5 Compensação entalpia-entropia	28
1.4 CONCLUSÕES	30
1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
CAPÍTULO 2 - Propriedades Físicas e Contração Volumétrica dos frutos de <i>Coffea canephora</i>	36
2.1 INTRODUÇÃO	36
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	38
2.2.1 Obtenção e manuseio das amostras	38
2.2.2 Determinação das propriedades físicas	39
2.2.2.1 Ângulo de repouso	39
2.2.2.2 Massa específica unitária e massa específica aparente	40
2.2.2.3 Porosidade	41
2.2.2.4 Massa de mil frutos	41
2.2.2.5 Fatores de forma	41
2.2.3 Contração volumétrica dos frutos de <i>C. canephora</i> durante a secagem	43
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
2.3.1 Propriedades físicas	45
2.3.1.1 Ângulo de repouso	45

2.3.1.2 Massa específica unitária e massa específica aparente.....	47
2.3.1.1 Porosidade.....	49
2.3.1.4 Fatores de forma ou propriedades geométricas	51
2.3.2 Modelagem da contração volumétrica.....	57
2.4 CONCLUSÕES.....	63
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
CAPÍTULO 3 - Modelagem matemática e determinação de índices termodinâmicos para a secagem de frutos de <i>Coffea canephora</i>	68
3.1 INTRODUÇÃO.....	68
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	72
3.2.1 Obtenção e manuseio das amostras	72
3.2.2 Determinação e modelagem das curvas de secagem	73
3.2.3 Determinação do coeficiente de difusão efetivo.....	76
3.2.4 Influência da temperatura	77
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
3.4 CONCLUSÕES.....	88
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
CAPÍTULO 4 - Influência da temperatura e tempo de torrefação na qualidade e nas características físicas dos grãos de <i>Coffea canephora</i>	94
4.1 INTRODUÇÃO.....	94
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	97
4.2.1 Obtenção e manuseio das amostras	97
4.2.2 O processo de torrefação	98
4.2.3 Avaliação qualitativa pelo teste de xícara.....	99
4.2.4 Perda de massa.....	100
4.2.5 Variação volumétrica.....	100
4.2.6 Massa específica aparente.....	101
4.2.7 Avaliação da cor	101
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.3.1 Influência dos fatores tempo e temperatura no processo de torra.....	101
4.3.2 Variação de algumas características físicas e mecânicas da massa de grãos de <i>C. canephora</i> durante o processo de torrefação	111
4.4 CONCLUSÕES.....	121
4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
CONCLUSÕES GERAIS	126

RESUMO

BOTELHO, Fernando Mendes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Novembro de 2012. **Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de *Coffea canephora*.** Orientador: Paulo Cesar Corrêa. Coorientadores: Evandro de Castro Melo e Paulo Roberto Cecon.

Tradicionalmente, o café é uma das culturas mais plantadas no Brasil, sendo o país detentor de tecnologias de produção, processamento e beneficiamento para esse produto. Entretanto, historicamente, o interesse dos produtores, a busca por melhorias de qualidade e incentivos à pesquisa foram sempre secundários para o *Coffea canephora* em relação ao *Coffea arabica*, resultando numa escassez de informações acerca, principalmente, da pós-colheita para essa espécie. Assim, objetivou-se, com este trabalho, estudar a cinética de secagem, as propriedades físicas e higroscópicas dos frutos de *Coffea canephora*, além de caracterizar o processo de torrefação do produto beneficiado. Foram utilizados frutos de *C. canephora* colhidos manualmente numa plantação comercial no município de Nova Santa Helena (MT), e o produto beneficiado foi adquirido na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Lajinha (Cocafé), Lajinha (MG). Foram determinadas as propriedades higroscópicas e termodinâmicas durante a dessorção e adsorção da água nos frutos para diferentes condições psicrométricas do ar, a cinética e as propriedades termodinâmicas da secagem dos grãos para diferentes temperaturas do ar e as principais propriedades físicas dos frutos ao longo do processo de secagem (ângulo de repouso, massas específicas aparente e unitária, porosidade, massa de mil frutos, esfericidade, circularidades, volume, área, diâmetro equivalente, dimensões características relação superfície-volume e a contração volumétrica unitária e aparente). Avaliou-se, também, para o processo de torrefação do produto beneficiado, a relação entre o tempo e a temperatura de torrefação que resulta em uma bebida de melhor qualidade, além de observar o comportamento de algumas características físicas dos grãos (índice de expansão volumétrica aparente, massa específica aparente, teor de água e cor) ao longo da torra. Os resultados obtidos permitiram concluir que: a) como ocorre para a maioria dos produtos higroscópicos, o teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora* foi diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento de temperatura para um mesmo valor de

umidade relativa, sendo o modelo Sigma-Copace, o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Com a redução do teor de água, ocorreu aumento da energia (calor isotérico de dessorção) necessária para retirar água do produto e aumentou a energia liberada (calor isostérico de adsorção) pela adsorção da água no produto. Além disso, para um mesmo valor de teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção foram maiores que os de adsorção. Tendência muito semelhante à apresentada pelo calor isostérico foi observada para a entropia diferencial; b) Todas as propriedades físicas estudadas foram influenciadas pelo teor de água, sendo que, à exceção da relação superfície-volume, todas se reduziram ao longo da secagem. Um polinômio de grau três foi o que melhor descreveu a contração volumétrica aparente e unitária dos frutos de *C. canephora*; c) Os modelos de Page e Midilli foram os que melhor representaram as curvas de secagem dos frutos de *C. canephora*. O coeficiente de difusão efetivo aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, apresentando valores de $2,282 \times 10^{-11}$ a $4,316 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para a faixa de temperatura de 40 a 60 °C. A energia de ativação para o processo de difusão foi de 38,016 kJ mol⁻¹ e as propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de ativação) aumentaram com a elevação da temperatura de secagem; d) A temperatura da massa de grãos, a temperatura de torrefação, a perda de massa dos grãos e o tempo apresentaram uma relação de dependência linear entre si e com o ponto de torra. Os grãos de *C. canephora* receberam sua melhor avaliação pelo teste de xícara quando torrados nas temperaturas de 247, 274 e 296 °C até o ponto de torra médio claro, e para a torra média, quando utilizada a temperatura de 247 °C. De modo geral, o café perdeu qualidade quando torrado na temperatura mais elevada (308 °C) e à medida que se aumentou o grau de torra. O teor de água reduziu continuamente até a torra média clara, e, de modo geral, houve uma redução da massa específica aparente e das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* , além do aumento de volume dos grãos, principalmente no final do processo de torrefação para todas as temperaturas de torra utilizadas. À exceção da massa específica aparente, nenhuma das propriedades físicas analisadas apresentou correspondência com a avaliação de qualidade pelo teste de xícara.

ABSTRACT

BOTELHO, Fernando Mendes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2012. **Drying kinetics, physical and hygroscopical properties of fruits and characterization of roasting process of *Coffea canephora* grain.** Adviser: Paulo Cesar Corrêa. Co-advisers: Evandro de Castro Melo and Paulo Roberto Cecon.

Traditionally, coffee is one of the most explored cultures in Brazil and the country owns the productive and processing technologies of this product. However, the producer's interest, the search of quality improvements and research support were historically on a secondary basis for *Coffea canephora* in comparison with *Coffea arabica*. This trend resulted in lack of information, mostly, of the post-harvest procedures of this specie. Thus, the objective of this work was to study the drying kinetics, the physical and hygroscopical properties of *Coffea canephora* fruits, and also to characterize the roasting procedure of the processed product. *C. canephora* fruits manually harvested at a commercial plantation at the Nova Santa Helena city (MT, Brazil) were used, while the processed product was acquired at Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Lajinha (Cocafé), Lajinha (MG, Brazil). Hygroscopic and thermodynamic properties were obtained during water desorption and adsorption on coffee fruits in different psychometric air conditions. Kinetics and thermodynamic properties of the drying process at different air temperatures were acquired. Also, the main physical properties of fruits throughout the drying process (repose angle, bulk and real density, porosity, one thousand mass, sphericity, circularity, volume, area, equivalent diameter, characteristic dimensions, surface-volume relationship, real and bulk volumetric shrinkage) were attained. It was also evaluated, for the roasting process, which relationship among time and roasting temperature that resulted a better cup quality, in addition with the analysis of some physical characteristics of the grain (bulk volumetric expansion index, bulk density, moisture content and color) during roasting. The results allowed the following conclusions: a) as most of hygroscopic products, equilibrium moisture content of *C. canephora* fruits was directly proportional to the relative humidity and decreases with temperature increase at a constant value of relative humidity, being that the Sigma-Copace model the one that best fitted the experimental data. A reduction of moisture content lead to an increase of energy (isosteric heat of desorption) required to remove water from the

product and increased the amount of energy release (isosteric heat of adsorption) by water adsorption of the product. Furthermore, to a constant value of moisture content, integral isosteric heat of desorption were higher than the values of adsorption. This trend is similar to the behavior presented by differential entropy; b) Physical properties studied were influenced by moisture content, being that, with the exception of surface-volume relationship, entire properties reduced their values throughout drying. A three degree polynomial equation was the one that best described bulk and real volumetric shrinkage of *C. canephora* fruits. c) Page and Midilli models best represented drying curves of *C. canephora* fruits. Effective diffusion coefficient increased with increment of drying air temperature, presenting values between 2.282×10^{-11} and $4.316 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, to the temperature range of 40 to 60 °C. Activation energy for diffusion process was $38.016 \text{ kJ mol}^{-1}$ and thermodynamic properties (enthalpy, entropy and Gibbs free energy of activation) increased with drying air temperature increment. d) Grain mass temperature, roasting temperature, grain weight loss and time presented a linear dependence among each other and with roasting degree. *C. canephora* grain received higher points by cup test when they were roasted on the temperatures of 247, 274 and 296 °C until average light roast degree and for average roast degree this trend occurred at the temperature of 247 °C. Generally, coffee lost quality when it was roasted at higher temperature value (308 °C) and with the increment of roast degree. Moisture content reduced continuously until average light roast degree, and, in general, there was a bulk density and color coordinates (L^* , a^* and b^*) reduction, in addition with increase of grain volume, mostly at the end of roasting procedure at all roast temperatures analyzed. With the exception of bulk density, there was no correspondence between remaining physical properties and cup test evaluation.

INTRODUÇÃO GERAL

O café é considerado um dos produtos agrícolas de maior importância para o Brasil, tanto pela receita gerada pela exportação e industrialização, como pelo número de empregos diretos e indiretos relacionados com o seu agronegócio. O Brasil é o maior produtor mundial seguido pelo Vietnã, Indonésia, Colômbia, Etiópia, Índia, México, Guatemala, Honduras, Peru e Uganda, destacando-se no cenário mundial como sendo o maior exportador de grãos de café desde meados do século XIX quando a cafeicultura passou a ser uma atividade mais expressiva no mundo econômico (MATIELLO, 1998).

O café é uma das bebidas mais populares e mais consumidas diariamente em todo o mundo. No Brasil seu consumo fica atrás apenas do consumo de água e à frente de sucos, refrigerantes, energéticos e achocolatados, com a ressalva de que a quantidade e o tipo de bebida de café consumida dependem dos hábitos sociais, da cultura e da região (DUARTE et al., 2005).

Segundo o boletim da Associação Brasileira da Indústria de Café (Abic) sobre os indicadores da indústria de café no Brasil, o consumo per capita está em torno de 6,18 kg de café em grão cru ou 4,94 kg de café torrado, o que representa quase 83 L para cada brasileiro por ano. Este resultado aproxima o consumo per capita brasileiro ao da Alemanha (5,86 kg hab⁻¹ ano⁻¹) e já supera os índices da Itália e da França, grandes consumidores de café. Os campeões de consumo, entretanto, ainda são os países nórdicos - Finlândia, Noruega, Dinamarca - com valores próximos dos 13 kg hab⁻¹ ano⁻¹ (ABIC, 2012).

Tradicionalmente, no Brasil, são cultivadas duas espécies do gênero *Coffea*, *Coffea arabica* L. (café arábica) e o *Coffea canephora* Pierre ex Froehner (café

robusta, também conhecido como café conilon ou canelão), sendo que a primeira corresponde a, aproximadamente, 75 % do total produzido. Os termos “robusta” e “conilon” são denominações que agrupam as cultivares ou variedades botânicas dos cafeeiros mais plantados no Brasil pertencentes à espécie *C. canephora*.

A planta do *C. canephora* pode alcançar até 5 m de altura, apresentando grande perfilhamento, o que a torna uma planta multicaule. As folhas são maiores, apresentando uma cor verde mais clara e nervuras mais salientes que as do *C. arabica*. Os frutos podem apresentar grande variabilidade de tamanho, formato e cor, podendo ser grandes, médios ou pequenos, com formato arredondado ou comprido (acanoado) e com cor variando de vermelho-escuro a rosa-claro, quando maduros. Os grãos têm endosperma verde-claro, cobertos com uma película de cor marrom, são ricos em cafeína e com elevado teor de sólidos solúveis, 25 a 40 % dos grãos têm formato "moca" e os restantes são grãos chatos (SEAGRI, 2012).

Os grãos oriundos das variedades de *C. arabica* produzem uma bebida de melhor aceitação e são mais valorizados comercialmente que os cultivares da espécie *C. canephora*. Entretanto, o *C. canephora* apresenta maior produtividade sendo uma planta mais rústica, menos susceptível a doenças e adequada a regiões de baixa altitude e de temperaturas relativamente mais elevadas, além de produzir um café mais “encorpado”, muito utilizado em misturas (*blends*) com o *C. arabica* na industrialização dos cafés torrados e moídos e na produção de café solúvel.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), em 1990, a produção mundial foi de aproximadamente 72,14 milhões de sacas de *C. arabica*. Em 2006, esse número passou para 83,11 milhões de sacas, o que representou um aumento de 15,2 %. No mesmo período, o incremento da produção de *C. canephora* (a nível mundial) foi de quase cinco vezes mais (73,7 %), passando de 27,6 milhões de sacas para 47,9 milhões de sacas (CONAB, 2010). De acordo com boletim publicado pela Organização Internacional do Café (OIC) a produção mundial no ano safra 2011/2012 foi de 134,3 milhões de sacas, permanecendo praticamente a mesma da safra anterior. Isso se deve ao fato de a queda de produção normalmente relacionada com o ciclo bienal do *C. arabica* no Brasil ter sido inteiramente contrabalançada pelo aumento da produção de outros países (OIC, 2012).

A previsão para a produção nacional de café beneficiado em 2012 (safra 2012/2013) é de 50,48 milhões de sacas de 60 kg, superando a de 2002, de 48,48 milhões de sacas, até então recorde. O resultado corresponde a um crescimento de

16,1 % quando comparado com a produção obtida na safra anterior (2011), de 43,48 milhões de sacas. Esse crescimento se deve principalmente ao ano de alta bienalidade (alta produtividade). Desse total, aproximadamente 12,5 milhões de sacas são de *C. canephora*, sendo os estados do Espírito Santo e de Rondônia os maiores produtores com, aproximadamente, 77,5 % e 11,3 % do total produzido, respectivamente (CONAB, 2012a).

Apesar de representar apenas 25 % da produção nacional, o *C. canephora* é o que vem apresentando a maior taxa de crescimento nos últimos anos. O aumento da produção do *C. arabica*, no Brasil, no período de 1990 a 2006, foi de 35 %, passando de 26,5 milhões de sacas em 1990, para 35,8 milhões de sacas em 2006, enquanto o *C. canephora*, nesse mesmo período, registrou um crescimento de 137,8 %, ou seja, quatro vezes mais que o crescimento apresentado pelo *C. arabica*, 4,5 milhões de sacas em 90, para 10,7 milhões de sacas em 2006 (CONAB, 2012b).

Marginalizado como o que produz bebida inferior à do *C. arabica*, o *C. canephora* experimenta avanços quanto à valorização diferenciada do produto beneficiado por aspectos qualitativos (classificação por tipo e bebida) ou nível de processamento (via seca ou via úmida), principalmente no estado do Espírito Santo (MARCOLAN et al., 2009). Todavia, enquanto o Espírito Santo mostra avanços significativos em toda a cadeia produtiva do *C. canephora*, o estado de Rondônia, segundo maior produtor brasileiro, ainda experimenta, de modo geral, um baixo nível tecnológico na condução das lavouras, sendo pouco utilizadas na região práticas culturais e de manejo como adubação, desbrota e cuidados durante a colheita visando à manutenção da qualidade dos grãos (RESENDE et al., 2009; MARCOLAN et al., 2009; CONAB, 2012a). De acordo com a Conab (2012a) tais fatores, aliados à baixa qualidade do produto pela presença de muitos defeitos têm feito com que os cafeicultores de Rondônia sejam pouco competitivos em relação aos produtores de outros estados do país, de modo que o parque cafeeiro desse estado está diminuindo, dando lugar à área de pastagem.

Para consolidação do sucesso econômico e da sustentabilidade das atividades cafeeiras são fundamentais em um modelo tecnológico de produção, ações pontuais que contemplem a melhoria da qualidade do produto.

O termo qualidade para grãos é amplo e pouco preciso, visto que seu significado depende da espécie e da finalidade a que se destina o grão. No caso do café, principalmente *C. arabica*, seu valor comercial está diretamente relacionado às

características qualitativas desejáveis nos grãos que estão estritamente relacionados com a bebida gerada, sendo este o principal parâmetro usado para sua comercialização.

A qualidade do café é muito afetada pela composição do grão cru, gênero, variedade, clima, altitude, época e forma de colheita, condições do processamento pós-colheita utilizados (secagem, armazenamento, torra e moagem), entre outras. Os critérios comumente utilizados para avaliar a qualidade dos grãos de café incluem o tamanho, cor, forma, potencial de torra, sabor e aroma ou teste de xícara e presença de defeitos, sendo os dois últimos, os mais importantes critérios empregados mundialmente na avaliação do café (AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 2003; FRANCA et al., 2005).

As características que definem a qualidade dos grãos de café e determinam sua aprovação podem ser agrupadas naquelas que dependem do seu aspecto físico, como uniformidade, forma, tamanho e cor, e naquelas que se referem a seu aroma e sabor. A combinação do tipo e a qualidade da bebida estabelecem o preço pelo qual o café será comercializado no mercado interno e, principalmente, no externo (AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 2003). Portanto, o preço a ser pago por uma saca de café depende diretamente de suas propriedades físicas e químicas.

A avaliação da qualidade sensorial do café pelo “teste de xícara”, apesar dos questionamentos envolvidos, ainda é o principal parâmetro para classificação. Entretanto, apesar de sua importância, este teste é usado basicamente para classificação do *C. arabica*. Para essa espécie, além das características tradicionalmente utilizadas de corpo, bebida, acidez, amargor, doçura, aroma, adstringência e qualidade global, outros atributos têm sido avaliados pelo “teste de xícara”, incluindo sabor, sabor residual e uniformidade entre xícaras, com descrição detalhada de nuances de cada item que permitem caracterizar ao máximo o produto (SALVA & LIMA, 2007).

Contrariamente ao *C. arabica*, o *C. canephora* é classificado basicamente por tipo e apenas recentemente o “teste de xícara” tem sido utilizado como parâmetro qualitativo para sua comercialização por algumas empresas e cooperativas, objetivando diferenciar grupos e agregar valor a cafés de melhor qualidade, visto que muitos produtores já utilizam tecnologias que proporcionam a melhoria da qualidade como a separação dos cerejas pelo processamento via úmida. A Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003, publicada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e

Abastecimento (Mapa), que estabelece o “Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade para a classificação do café Beneficiado do Grão Cru” (BRASIL, 2003) classifica a bebida do *C. canephora* apenas em excelente, boa, regular e anormal de acordo com o sabor e acidez característicos da espécie. Esse nível de classificação está muito aquém daquele praticado para o *C. arabica*, mostrando de certa forma a pouca importância desse quesito na comercialização desse produto.

Para a produção do *C. canephora*, várias são as técnicas utilizadas e as tecnologias desenvolvidas nos aspectos agrônômicos, sendo uma cultura muito estudada por centros de pesquisa como a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e o Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (Incaper), sendo competitiva neste quesito. Entretanto, até por razões culturais, ainda são incipientes, ou, na maioria das vezes inexistentes, as informações tecnológicas das operações de pós-colheita e suas interações com os aspectos qualitativos dos grãos para essa espécie.

Obviamente a bebida oriunda da espécie *C. canephora* não tem a mesma aceitação comercial que a espécie *C. arabica*. Todavia, o café vendido comercialmente, na maioria das vezes, nada mais é que um *blend* entre os grãos das duas espécies, de modo que um produto final de boa qualidade depende da qualidade de toda a matéria-prima utilizada. Desta forma, é fundamental que pesquisas que visem a avaliar as peculiaridades relacionadas às operações de secagem, armazenamento, beneficiamento e torra do *C. canephora* sejam intensificadas para se obter um produto final de boa qualidade, possibilitando agregação de valor e a busca por nichos especializados de mercado, como ocorre para o *C. arabica*.

Assim, objetivou-se, com esse trabalho, avaliar a higroscopicidade, determinar as propriedades físicas e estudar a cinética de secagem dos frutos de *C. canephora*. Além disso, buscou-se identificar o ponto de torra que resulta em uma bebida de melhor qualidade e verificar o comportamento das propriedades físicas dos grãos desse produto ao longo do processo de torrefação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria do Café. Indicadores da indústria de café no Brasil - 2009. Disponível em: www.abic.com.br/. Acesso em 13/11/2012.

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via úmida”. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27 (6), p. 1268-1276, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regulamento técnico de identidade e de qualidade para a classificação do café beneficiado grão cru**. Instrução Normativa nº 8, de 11 de junho de 2003. 2003. 11 p.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Café**. Terceira estimativa - setembro 2012. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_09_06_10_10_21_boletim_cafe_-_setembro_2012.pdf. Acesso em 13/10/2012a.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Demanda em alta por café conilon**. Disponível em: www.conab.gov.br/conabweb/ConjunturaEspecialCafe.pdf em 13/10/2012b

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Café**. Segunda estimativa - maio 2010. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/2cafe_10.pdf. Acesso em 13/10/2012.

DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; MENEZES, H. C.; SANTOS, M. H.; GOUVÊ, C. M. C. P. Effect of processing and roasting on the antioxidant activity of coffee brews. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 (2), p. 387-393, 2005.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; MENDONÇA, J. C. F.; SILVA, X. A. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. **Food Chemistry**, v. 90 (1-2), p. 89-94, 2005.

MARCOLAN, A. L.; RAMALHO, A. R.; MENDES, A. M.; TEIXEIRA, C. A. D.; FERNANDES, C. F.; COSTA, J. M. N.; VIEIRA JÚNIOR, J. R.; OLIVEIRA, S. J. M.; VENEZIANO, W. **Cultivo dos cafeeiros conilon e robusta para Rondônia**. Sistemas de produção 33. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2009.

MATIELLO, J. B. **Café conilon: como plantar, tratar, colher, preparar e vender**. Rio de Janeiro: MM Produções Gráficas, 1998. 162 p.

OIC – Organização Internacional do Café. **Relatório mensal sobre o mercado cafeeiro - Setembro de 2011**. Disponível em: <http://www.ico.org/documents/cmr-0912-p.pdf>. Acesso em: 13/11/2012.

RESENDE, O.; ARCANJO, R. V.; SIQUEIRA, V. C.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática para a secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de concreto. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 31 (2), p. 189-196, 2009.

SALVA, T. J. G.; LIMA, V. B. **O agrônomo: Informe agropecuário**. A composição química do café e as características da bebida e do grão. Campinas, 59 (1), 2007.

SEAGRI - Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária. **Cultura – Café Conilon**. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/CafeConillon.htm>. Acesso em: 13/11/2012.

CAPÍTULO 1

Equilíbrio higroscópico e análise termodinâmica da sorção de água em frutos de *Coffea canephora*

1.1 INTRODUÇÃO

Para a correta realização das operações de secagem e armazenagem torna-se necessário o conhecimento das relações existentes entre a temperatura e a umidade relativa do ar e as condições desejáveis de conservação do produto. É muito importante para garantir a qualidade do produto final que o café seja armazenado em locais secos e, principalmente, com baixos teores de água. Do contrário, o desenvolvimento de microrganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas, que depreciam a qualidade do produto e dificultam sua comercialização.

Como diversos outros tipos de produtos agrícolas, os grãos e frutos de café são higroscópicos, e têm a capacidade de ceder ou adsorver água do ambiente. Se o teor de água aumenta, eleva-se também a taxa respiratória do grão, e o risco de aparecimento de fungos torna-se maior, comprometendo a qualidade do produto. Por outro lado, a redução do teor de água promove perdas econômicas causadas pela perda de massa do produto. Essas mudanças no teor de água acontecem até que o produto entre em equilíbrio com as condições do ar que o circunda, sendo um fenômeno constantemente observado para o café. Esse produto normalmente é armazenado em armazéns convencionais, sistema em que o ar circundante ao produto sofre muitas alterações durante o dia e principalmente durante o ano.

O teor de água de qualquer produto higroscópico, quando em equilíbrio com as condições psicrométricas do ar que o circunda, é chamado de teor de água de equilíbrio. O teor de água de equilíbrio é útil na determinação da perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa, relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas (GHODAKE et al., 2007). O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto se iguala à pressão parcial de vapor do ar que o envolve.

A presença da água no produto pode ser medida de diferentes formas, mas nem todos os métodos indicam a disponibilidade da água para os microrganismos, uma vez que nem toda a água do produto está igualmente disponível. A disponibilidade da água em materiais higroscópicos, tais como grãos, frutos e derivados, é mais bem indicada pela atividade de água ou pelo teor de água de equilíbrio com a umidade relativa do ar ambiente. A atividade de água e a umidade relativa, quando se estabelece o equilíbrio, são numericamente iguais (BROOKER et al., 1992).

O teor de água de equilíbrio de um material higroscópico, para determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar, é dependente do caminho utilizado para atingir este equilíbrio. Assim, para a mesma umidade relativa do ar, pode haver duas umidades relativas de equilíbrio dependendo das condições experimentais (adsorção ou dessorção), uma vez que o material pode estar com teor de água menor ou maior que o de equilíbrio para as condições do ambiente. A diferença entre os valores dos teores de água obtidos por dessorção e por adsorção é denominada de histerese (WOLF et al., 1972).

A dependência do teor de água de equilíbrio de um determinado produto com a umidade relativa e temperatura de equilíbrio pode ser expressa por equações matemáticas, que são denominadas isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico. Mulet et al. (2002) relataram que na literatura existem mais de duzentas equações propostas para representar o fenômeno de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos.

A descrição das isotermas de sorção dos materiais higroscópicos pode ser feita por mais de um modelo, desde que apresentem ajustes satisfatórios aos dados experimentais. Os parâmetros do modelo selecionado para descrição das isotermas de

equilíbrio são específicos para o produto ou material em estudo, não devendo ser usados para representação de outra espécie ou material.

As isotermas de sorção dos produtos agrícolas representam as propriedades higroscópicas integradas de vários constituintes que fazem parte destes produtos. Uma vez que as propriedades de sorção podem mudar em consequência das interações químicas e físicas induzidas por processos de calor ou outros tipos de pré-tratamentos, torna-se difícil que apenas um modelo possa descrever exatamente a isoterma de sorção em toda a faixa de umidade relativa e para vários tipos de alimentos (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978).

De acordo com Ayranci & Duman (2005), as curvas de equilíbrio higroscópico ou isotermas de sorção são importantes para definir limites de desidratação do produto, bem como estimar as mudanças de teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e definir os teores de água adequados ao início da atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto. Wang & Brennan (1991) argumentaram que por meio das isotermas de equilíbrio higroscópico, pode-se determinar a demanda de energia necessária ao processo de secagem, representada pelos valores do calor isostérico integral (ou entalpia) de dessorção.

A termodinâmica, em processos de sorção, é usada para a compreensão das propriedades da água e o cálculo do requerimento de energia associada com a transferência de calor e massa em sistemas biológicos. As propriedades termodinâmicas da sorção permitem a melhor compreensão do fenômeno de equilíbrio da água com seus arredores para determinadas condições de temperatura e umidade relativa (FASINA, 2006). Elas fornecem informações a respeito da afinidade do sorvente pela água e da espontaneidade do processo de sorção. As funções termodinâmicas podem ser calculadas a partir das isotermas de sorção, facilitando assim a interpretação destes parâmetros termodinâmicos (RIZVI & BENADO, 1984).

Parâmetros termodinâmicos, como entalpia e entropia, são necessários para delinear o trabalho e para o entendimento qualitativo do estado da água na superfície do alimento (MCMINN et al., 2005). O calor isostérico ou entalpia de sorção é uma medida da força das ligações intermoleculares entre a água e os sítios higroscópicos. O teor de água para o qual o calor de adsorção é quase idêntico ao de vaporização da água pura é frequentemente considerado um indicador de água livre no produto

(MULET et al., 1999). Já as variações da entropia durante a sorção estão associadas a arranjos espaciais entre a água e os sítios de ligação presentes no material sorvente (NKOLO MEZE'E et al., 2008), podendo ser úteis na interpretação de processos como dissolução, cristalização e expansão (APOSTOLOPOULOS & GILBERT, 1990).

A dependência entre as mudanças de entalpia e entropia, também conhecida por compensação entalpia-entropia ou efeito isocinético, aplicada primeiramente por Bell (1937), é uma teoria que tem sido extensamente considerada em pesquisas a respeito dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo de sorção da água em materiais higroscópicos (LEFFLER, 1955; PETERSEN, 1964; FERRO-FONTAN et al., 1982; AGUERRE et al., 1986; BERISTAIN et al., 1996; GABAS et al., 2000; LIU & GUO, 2001; MOYANO & ZÚÑIGA, 2004; TELIS-ROMERO et al., 2005; NKOLO MEZE'E et al. 2008). Nesses trabalhos tem sido verificada uma relação linear entre as variações de entalpia e entropia para a sorção da água em alguns produtos. Moyano & Zúñiga (2004) relataram que a causa da compensação entalpia-entropia pode estar relacionada ao fato de que, geralmente, uma interação ou ligação molecular mais forte (relacionado à entalpia) irá conduzir à maior redução da liberdade configuracional do sistema (relacionado à entropia).

Diante do apresentado, objetivou-se com este trabalho avaliar e modelar as curvas de equilíbrio higroscópico obtidas pelos processos de adsorção e dessorção para os frutos de *C. canephora* em diferentes condições psicrométricas do ar. Além disso, buscou-se determinar alguns índices termodinâmicos da sorção em função do teor de água de equilíbrio.

1.2 MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1 Obtenção dos teores de água de equilíbrio e modelagem matemática

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG).

Para a obtenção do teor de água de equilíbrio dos frutos de café, pelos processos de dessorção e adsorção, foi utilizado o método dinâmico gravimétrico.

Os teores de água de equilíbrio para os processos de dessorção foram obtidos com os frutos de café maduros (cerejas), colhidos com um teor de água inicial de aproximadamente 1,2 (b.s.), e para os processos de adsorção foram utilizados frutos de café previamente secos com teor de água de aproximadamente 0,03 (b.s.).

Em todos os processos de sorção (dessorção e adsorção) foram utilizadas diferentes condições de temperatura (10, 20, 30, 40 e 50 ± 1 °C) e umidade relativa (entre 10 e 95 ± 2 %), até que o produto atingisse o teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada. Para cada isoterma foram utilizadas pelo menos cinco umidades relativas diferentes para a faixa especificada.

As condições experimentais acima descritas para realização dos testes foram fornecidas por uma unidade condicionadora de atmosfera de fabricação da empresa Aminco (modelo Aminco-Aire). Foram colocadas no equipamento bandejas removíveis com fundo telado (para permitir a passagem do ar), onde foram colocadas as amostras do produto submetido ao processo de sorção, contendo cada uma 50 g em três repetições.

O fluxo de ar foi monitorado com um anemômetro de lâminas rotativas, mantido em torno de $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A temperatura e a umidade relativa foram monitoradas por meio de psicrômetro instalado próximo às bandejas contendo as amostras.

As bandejas contendo o produto foram pesadas periodicamente e o teor de água foi considerado o de equilíbrio quando a variação da massa dos recipientes permaneceu constante por pelo menos três pesagens consecutivas. Os teores de água do produto foram então determinados pelo método gravimétrico, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 h, em três amostras de 40 g (BRASIL, 2009 com adaptações).

Aos resultados experimentais do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*, foram ajustados os modelos matemáticos apresentados no Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Modelos matemáticos para representação das curvas de equilíbrio higroscópico

Designação do modelo	Modelo	
Chung-Pfost	$U_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(UR)]$	(1.1)
Copace	$U_e = \exp[a - (bT) + (cUR)]$	(1.2)
Henderson Modificado	$U_e = \left\{ \frac{\ln(1-UR)}{[-a(T+b)]} \right\}^{\frac{1}{c}}$	(1.3)
Oswin Modificado	$U_e = \frac{(a+bT)}{\left[\frac{(1-UR)}{UR} \right]^{\frac{1}{c}}}$	(1.4)
Sigma Copace	$U_e = \exp\{a - (bT) + [c \exp(UR)]\}$	(1.5)
GAB	$U_e = \frac{(abcUR)}{[(1-cUR)(1-cUR+bcUR)]}$	(1.6)

em que:

U_e : teor de água de equilíbrio, % b.s.;

UR : umidade relativa do ar expressa em decimal, adimensional;

T : temperatura, °C; e

a , b e c : coeficientes de ajuste dos modelos que dependem do produto.

Para verificar o grau de ajuste do modelo, foram consideradas as magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE) e do erro médio relativo (P), sendo que, de modo geral, quanto menores forem as magnitudes desses índices, melhor o ajuste do modelo aos dados observados experimentalmente. Os valores de P e SE para cada modelo foram calculados pelas Equações 1.7 e 1.8, respectivamente:

$$P = \frac{100}{\eta} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (1.7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (1.8)$$

em que:

Y : valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

η : número de dados observados; e

GLR : graus de liberdade do resíduo (número de dados observados menos o número de parâmetros do modelo).

Além do erro médio relativo e do desvio padrão da estimativa, foram considerados ainda a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e o comportamento da distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso).

A distribuição dos resíduos, que são as diferenças entre os valores observados experimentalmente e os estimados pelo modelo, representados como uma função dos níveis estimados, possibilita avaliar como o modelo estima os valores da variável em estudo. Esta é uma avaliação subjetiva, mas, normalmente, um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontrarem em uma zona horizontal perto de zero, formando distribuições aleatórias. Se as distribuições dos resíduos formarem figuras geométricas, apresentarem regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real ou tendem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

Após a seleção do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi realizada a análise do fenômeno da histerese, obtido pela diferença entre os teores de água de equilíbrio obtidos por dessorção e adsorção.

1.2.2. Propriedades termodinâmicas da sorção

O calor isostérico de sorção (ou entalpia diferencial) foi determinado pela Equação 1.9, conhecida como equação de Clausius-Clayperon (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976).

$$\frac{\partial \ln(aw)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{R T^2} \quad (1.9)$$

em que:

aw : atividade de água, adimensional;

T : temperatura, K;

Δh_{st} : calor isostérico líquido de sorção ou entalpia diferencial, kJ kg⁻¹; e

R : constante universal dos gases, 0,287 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Integrando a Equação 1.9 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção seja independente da temperatura, determina-se o calor isostérico líquido de dessorção, para cada teor de água de equilíbrio, de acordo com a Equação 1.10.

$$\ln(aw) = \pm \left(\frac{\Delta h_{st}}{R} \right) \frac{1}{T} + C \quad (1.10)$$

em que:

C : Constante de integração, adimensional.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir da equação de melhor ajuste aos dados de teor de equilíbrio higroscópico dos frutos de *C. canephora*.

Os sinais “+” e “-” presentes na Equação 1.10 e em outras relacionadas às propriedades termodinâmicas, referem-se ao sentido da transferência de calor, sendo negativos (-) nos processos de dessorção e positivos (+) para a adsorção (RAWAT & KHALI, 1996; APOSTOLOPOULOS & GILBERT, 1990).

Os processos de dessorção requerem energia, ou seja, calor deve ser fornecido ao sistema (grão) para que a água líquida mude de fase e deixe o sítio ativo do material higroscópico na forma de vapor. Já na adsorção, a energia presente no vapor d’água é liberada pelo sistema (grão) na forma de calor (também devido à mudança de fase) para que a água se ligue ao sítio ativo na forma líquida. Sendo assim, por convenção física, o calor isostérico determinado na dessorção terá sinal positivo (+) e na adsorção, sinal negativo (-), como optaram Nkolo Meze’e et al. (2008) e Rosa et

al. (2010). Todavia, em diversos trabalhos científicos (VÁZQUEZ et al., 2003; BAHLOUL et al., 2008; GONELI et al., 2008; ARGYROPOULOS et al., 2012, dentre outros), são avaliadas as quantidades totais (valores absolutos) de energia, ou seja, assume-se tanto para a dessorção quanto para a adsorção quantidades positivas de calor, sendo esta a convenção utilizada neste trabalho.

O calor isostérico integral (ou entalpia integral) de sorção foi obtido adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção e o valor do calor latente de vaporização da água livre de acordo com a Equação 1.11.

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L \quad (1.11)$$

em que:

L : calor latente de vaporização da água livre, kJ kg^{-1} ;

Q_{st} : calor isostérico integral de sorção, kJ kg^{-1} ; e

Δh_{st} : calor isostérico líquido de sorção ou entalpia diferencial, kJ kg^{-1} .

O calor latente de vaporização da água livre foi obtido pela temperatura média na faixa em estudo, segundo apresentado na Equação 1.12.

$$L = R_v (6887 - 5,31 \bar{T}) \quad (1.12)$$

em que:

\bar{T} : Média aritmética das temperaturas utilizadas, K; e

R_v : Constante dos gases para o vapor d'água, kJ kg K^{-1} .

A entropia diferencial de sorção foi calculada a partir da Equação 1.13, que é conhecida como equação de Gibbs-Helmholtz.

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T} \quad (1.13)$$

em que:

ΔS : entropia diferencial de sorção, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$; e

ΔG : energia livre de Gibbs, kJ kg^{-1} .

A energia livre de Gibbs foi calculada pela Equação 1.14.

$$\Delta G = \pm RT \ln(aw) \quad (1.14)$$

O efeito das mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente é acompanhada de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 1.14 na Equação 1.13 e rearranjando, tem-se a Equação 1.15.

$$\ln(aw) = \pm \left(\frac{\Delta h_{st}}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (1.15)$$

Os valores de calor isostérico líquido de sorção ou entalpia de sorção e os valores de entropia podem ser calculados a partir da Equação 1.15, plotando os valores do logaritmo neperiano da atividade de água pelo inverso da temperatura, para os respectivos valores de teor de água de equilíbrio. Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir da equação de melhor ajuste aos dados de teor de equilíbrio higroscópico dos frutos de café.

A dependência linear entre a entalpia e a entropia foi verificada correlacionando os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) pela Equação 1.16 (BELL, 1937).

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (1.16)$$

em que:

T_B : temperatura isocinética, K; e

ΔG_B : energia livre de Gibbs à temperatura isocinética, kJ kg^{-1} .

A temperatura isocinética é uma propriedade característica da superfície do material (AGUERRE et al., 1986), e é descrita pelo coeficiente angular da relação linear existente entre entalpia e entropia. A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria

da compensação pode ser válida para a sorção (BERISTAIN et al., 1996; LIU & GUO, 2001).

De acordo com Krug et al. (1976a e 1976b), para verificar se existe a compensação, a temperatura isocinética deve ser comparada com a média harmônica da temperatura, Equação 1.17, de modo que, a compensação química linear só existe se a temperatura isocinética (T_B), for diferente da média harmônica da temperatura, (T_{hm}).

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (1.17)$$

em que:

T_{hm} : média harmônica da temperatura, K; e

n : número de temperaturas utilizadas.

Um intervalo de confiança aproximado $(1-\alpha)$, para a temperatura isocinética pode ser calculado pela Equação 1.18. Se a média harmônica da temperatura (T_{hm}) estiver dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética (T_B), a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção refletirá apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação (BERISTAIN et al., 1996). Neste trabalho, adotou-se um intervalo de confiança para a temperatura isocinética de 99 % em toda a faixa de dados observados.

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{\left(m-2, \frac{\alpha}{2}\right)} \sqrt{V(\hat{T}_B)} \quad (1.18)$$

sendo:

$$\hat{T}_B = \frac{\sum (\Delta \hat{h}_{st} - \overline{\Delta h_{st}}) (\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S})}{\sum (\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S})^2} \quad (1.19)$$

e

$$V(\hat{T}_B) = \frac{\sum (\Delta \hat{h}_{st} - \overline{\Delta G_B} - \hat{T}_B \Delta \hat{S})^2}{(m-2) \sum (\Delta \hat{S} - \overline{\Delta S})^2} \quad (1.20)$$

em que:

m : número de pares de dados de entalpia e entropia;

$\Delta \bar{h}_{st}$: entalpia média, kJ kg^{-1} , e

$\Delta \bar{S}$: entropia média, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1 Modelagem matemática da sorção dos frutos de *C. canephora*.

Nas Tabelas 1.2 e 1.3, estão apresentados os coeficientes dos modelos ajustados aos dados observados do equilíbrio higroscópico dos frutos de *C. canephora* obtidos por dessorção e adsorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar, com seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão da estimativa (SE) e do erro médio relativo (P).

Tabela 1.2. Coeficientes de ajuste e parâmetros estatísticos dos modelos de equilíbrio higroscópico para os frutos de *C. canephora*, obtidos por dessorção

Modelo	Parâmetros			P (%)	SE % (b.s.)	R ² (%)
	a	b	c			
Chung Pfof	33,1398	6,4085	23,6247	14,57	1,39	97,02
Copace	2,3390	1,3031	0,0092	9,88	1,11	98,41
GAB	6,3921	9,5649	0,8220	18,52	2,08	94,42
Oswin Modificado	12,8823	-0,1035	2,8761	12,52	1,49	97,15
Sigma Copace	0,54123	0,008976	1,16302	5,77	0,81	99,13
Henderson Modificado	0,0003	52,0277	1,4495	11,65	1,22	98,07

Tabela 1.3. Coeficientes de ajuste e parâmetros estatísticos dos modelos de equilíbrio higroscópico para os frutos de *C. canephora*, obtidos por adsorção

Modelo	Parâmetros			P (%)	SE % (b.s.)	R ² (%)
	A	b	c			
Chung Pfof	33,0088	6,4091	29,2991	19,09	1,60	96,78
Copace	1,0106	0,0083	2,6059	10,94	1,03	98,66
GAB	6,3922	9,5649	0,8220	19,09	1,98	94,42
Oswin Modificado	11,6276	0,0899	2,7014	14,99	1,70	96,37
Sigma Copace	0,18632	0,00833	1,2873	9,08	0,88	99,04
Henderson Modificado	0,0003	52,0277	1,4495	12,87	1,32	97,81

Numa modelagem matemática, buscam-se sempre modelos que apresentem o melhor ajuste possível aos dados experimentais, avaliando-se o erro de sua estimativa e sua distribuição dos resíduos. No caso do erro associado à estimativa do modelo, diversos autores argumentam que um modelo tem ajuste satisfatório aos dados se o valor do erro médio relativo (P) for menor que 10 % (LOMAURO et al. 1985; MADAMBA, 1996a; SAMAPUNDO et al., 2007). Já para o caso do desvio padrão da estimativa, considerou-se aceitável, neste trabalho, um desvio máximo da estimativa do modelo de 1 % (b.s.). Desta forma, de acordo com os dados das Tabelas 1.2 e 1.3, verifica-se que, entre todos os modelos avaliados, o modelo Sigma Copace foi o que teve as menores magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE), e do erro médio relativo (P), sendo o único que atendeu aos critérios utilizados para a descrição dos fenômenos da dessorção e adsorção dos frutos de *C. canephora*.

O coeficiente de determinação (R^2) normalmente tem maiores valores para aqueles modelos com melhor ajuste, caso deste trabalho, em que o modelo Sigma Copace teve valores acima de 99 %. Todavia, esse índice deve ser utilizado apenas como índice auxiliar e não como critério de avaliação de modelos não lineares (AVIARA et al., 2004; KASHANINEJAD et al., 2007; CUNNINGHAM et al., 2007).

A Figura 1.1 mostra a distribuição dos resíduos apresentada pelo modelo Sigma Copace na descrição do fenômeno de dessorção e adsorção nos frutos de *C. canephora*.

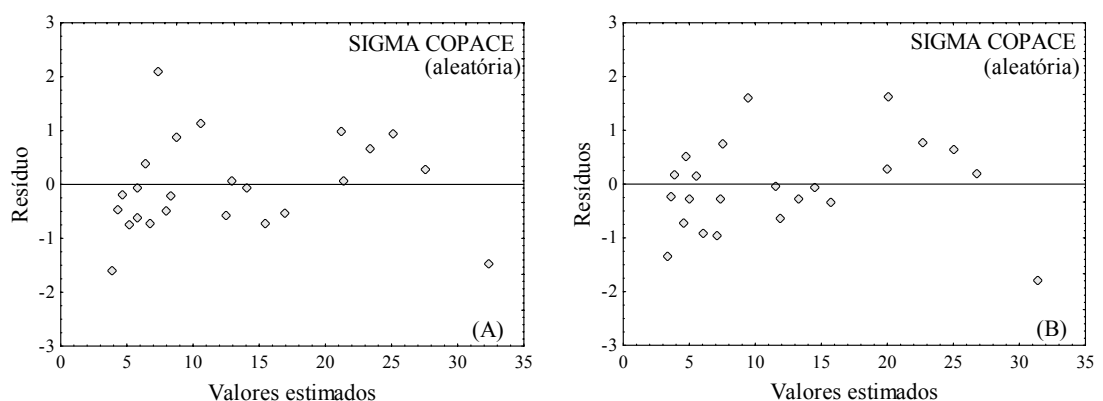


Figura 1.1. Comportamento da distribuição dos resíduos do modelo Sigma Copace avaliado para obtenção das isotermas de dessorção (A) e adsorção (B) dos frutos de *C. canephora*.

Nota-se, na Figura 1.1, que o comportamento apresentado pelos resíduos do modelo Sigma Copace na descrição dos teores de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora* foi aleatório. Assim, além de resultar nas menores magnitudes de erro, o modelo Sigma Copace também não foi tendencioso nas suas estimativas, sendo esse o modelo recomendado para a predição dos teores de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*. O modelo Sigma Copace também representou de forma satisfatória a higroscopicidade do milho pipoca (CORRÊA et al., 1998), sementes e fibras de algodão herbáceo (CORRÊA & ALMEIDA, 1999), café solúvel (CORRÊA et al., 2000) e da albumina (CHRIST et al., 2012).

Nas Figuras 1.2 e 1.3, são apresentadas as médias dos dados observados do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*, obtidos por dessorção e adsorção, respectivamente, bem como suas isotermas determinadas pelo modelo Sigma Copace.

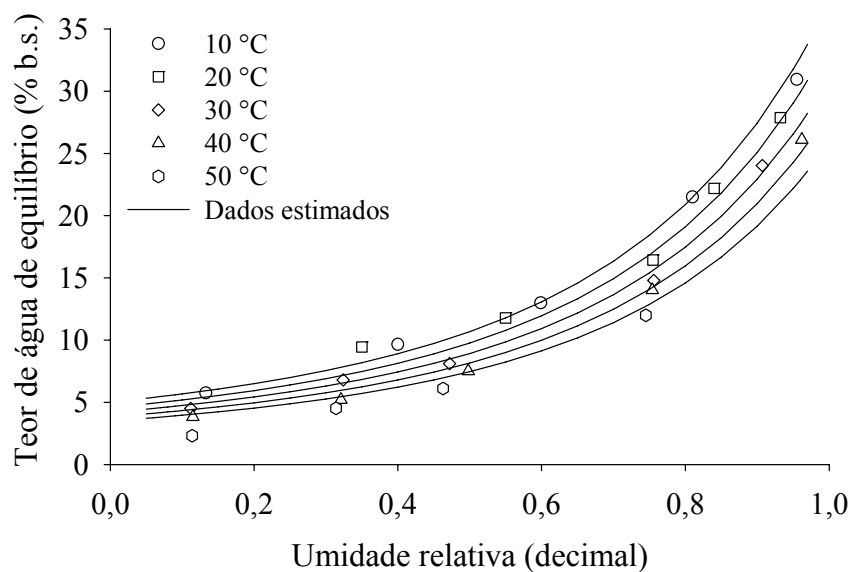


Figura 1.2. Valores observados e estimados, pelo modelo Sigma Copace, do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*, obtidos por dessorção.

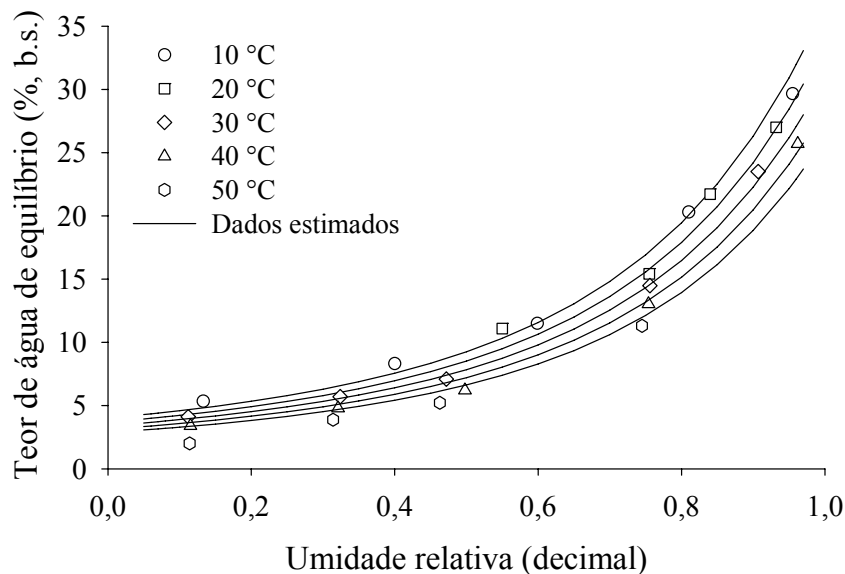


Figura 1.3. Valores observados e estimados, pelo modelo Sigma Copace, do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*, obtidos por adsorção.

Analisando as isotermas das Figuras 1.2 e 1.3, pode-se verificar a influência da temperatura na higroscopicidade dos frutos de *C. canephora* que normalmente acontece para a maioria dos produtos agrícolas. Para atingir o mesmo teor de água de equilíbrio aumentando-se a temperatura, deve-se, necessariamente, aumentar a umidade relativa, ou, de forma semelhante, para uma dada umidade relativa constante, o teor de água de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura.

Mohsenin (1986) argumentou que à medida que a temperatura aumenta, a vibração das moléculas também se eleva, aumentando a distância entre elas, e, por conseguinte, a atração entre as moléculas diminui, fazendo com que a quantidade de água sorvida mude à medida que ocorre variação na temperatura a uma dada umidade relativa. Palipane & Driscoll (1992) complementam que com o aumento da temperatura, as moléculas de água atingem maiores níveis energéticos, tornando-se termodinamicamente menos estáveis, favorecendo a quebra da ligação entre a água e os locais de sorção, e, assim, reduzindo o teor de água do produto.

Ainda analisando as Figuras 1.2 e 1.3, verifica-se boa correspondência entre os dados estimados pelo modelo recomendado e os observados experimentalmente, principalmente para as temperaturas entre 10 e 40 °C. Além disso, como o modelo é fundamentalmente exponencial, não se observa inflexão da isoterma para predição de teores de água quando a umidade relativa tende a zero, sendo uma limitação desse modelo na estimativa dos teores de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*.

1.3.2 Avaliação da histerese

Outra observação pertinente que pode ser feita quando se comparam os dados observados e/ou as isotermas geradas é que, para todas as condições do ar utilizadas, os valores do teor de água de equilíbrio obtidos pela dessorção foram sempre maiores que aqueles obtidos pela adsorção, fenômeno esse conhecido por histerese (Figura 1.4).

A histerese, teor de água de equilíbrio da dessorção menos teor de água da adsorção, foi mais pronunciada nas menores temperaturas, além de ser observada em toda a faixa de umidade relativa (Figura 1.5). Entretanto, para todas as temperaturas, as maiores magnitudes da histerese ocorreram entre 65 % e 75 % de umidade relativa, tendendo à nulidade à medida que esse índice tender a 100 %. Resultados semelhantes foram observados por Chen (2000), avaliando isotermas de amendoins, e por Kaleemullah & Kailappan (2004), estudando higroscopicidade de pimentas vermelhas.

Uma das teorias mais aceitas para explicar o fenômeno da histerese sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção da estrutura molecular do material estão quase todos completos com água. Após a secagem, os locais de sorção disponíveis vão se reduzindo junto com a contração do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura (MOHSENIN, 1986).

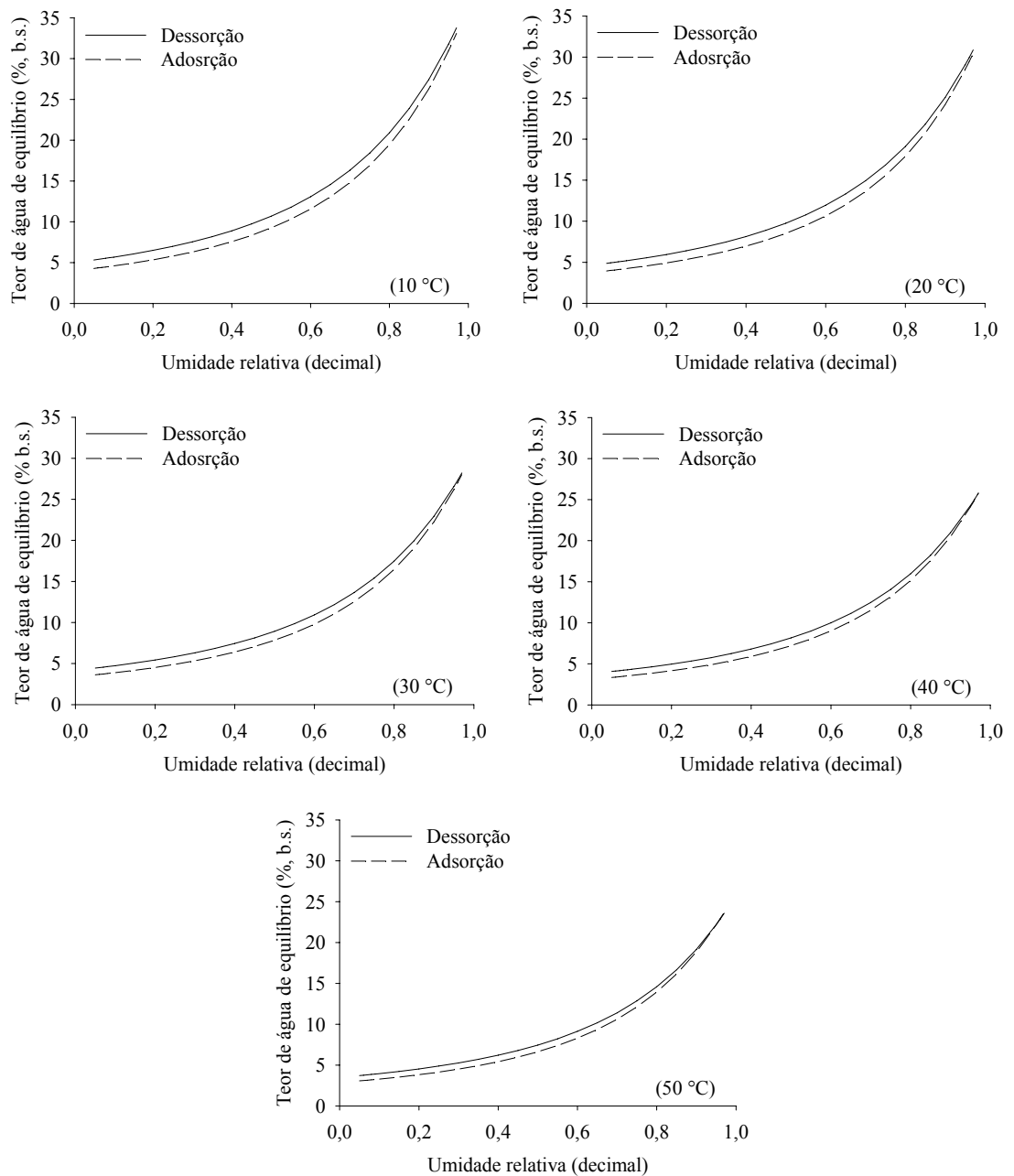


Figura 1.4. Valores estimados das isothermas de dessorção e adsorção dos frutos de *C. canephora*, para todas as temperaturas avaliadas, evidenciando o efeito da histerese.

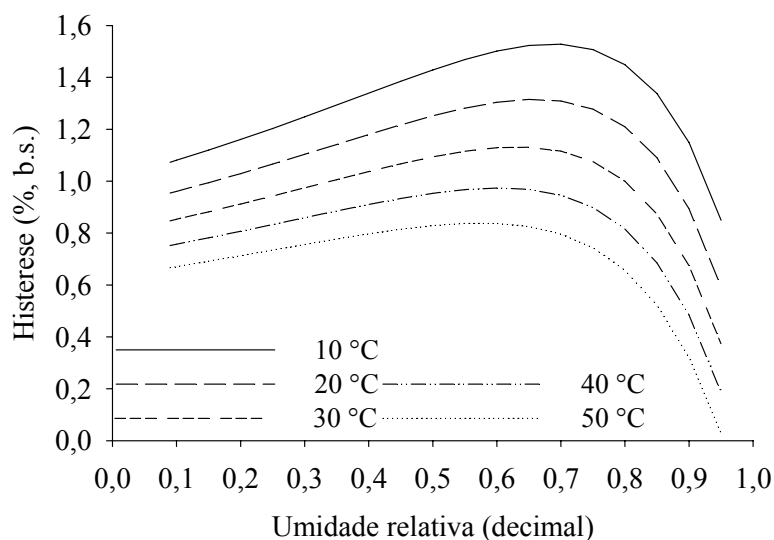


Figura 1.5. Efeito da temperatura e da umidade relativa na variação da histerese nos frutos de *C. canephora*.

1.3.3 Calor isostérico integral de adsorção e dessorção

Os valores observados e estimados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção em função do teor de água de equilíbrio estão apresentados na Figura 1.6.

Para determinar o calor isostérico integral ou entalpia integral (Q_{st}), foi adicionado, aos valores do calor isostérico líquido ou entalpia diferencial (Δh_{st}), o valor do calor latente de vaporização da água livre (L) calculado para temperatura de 30 °C, que é a temperatura média utilizada neste trabalho, resultando em um valor de 2438,1 kJ kg⁻¹.

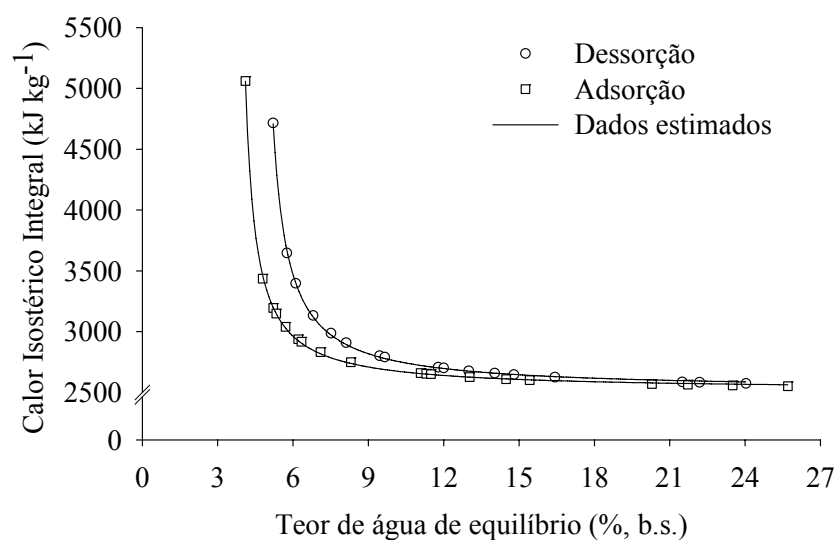


Figura 1.6. Valores observados e estimados do calor isostérico integral para os frutos de *C. canephora* obtidos por dessorção e adsorção.

Na literatura especializada, são descritas diferentes equações, de base empírica e teórica, para descrever a dependência do calor isostérico de sorção (Q) em relação ao teor de água de equilíbrio de produtos agrícolas (Tabela 1.4). Entretanto, entre as expressões encontradas, nenhuma se ajustou de forma satisfatória aos dados observados neste trabalho. Algumas delas têm bom ajuste matemático, mas não representatividade física. Desta forma, neste trabalho, foi utilizada uma equação empírica de três parâmetros, Equação 1.28, que teve ajuste adequado aos dados experimentais. Esta equação está descrita na Tabela 1.5 com seus coeficientes ajustados para descrição da variação do calor isostérico integral de dessorção e adsorção em função do teor de água de equilíbrio para os frutos de *C. canephora*.

Tabela 1.4. Exemplos de equações descritos na literatura para descrição do calor isostérico de sorção em diferentes produtos agrícolas

Modelo	Referência	
$Q = a \exp(-b U_e) + L$	Fasina (2006)	(1.21)
$Q = a + b \exp\left(\frac{U_e}{c}\right)$	Christ et al. (2012)	(1.22)
$Q = a \exp(-b U_e^m) + L$	Corrêa et al. (1998)	(1.23)
$Q = \frac{a}{1 + b \exp(-c U_e)}$	Bahlou et al. (2008)	(1.24)
$Q = a U_e^{-m}$	Kaya e Kahyaoglu (2006)	(1.25)
$Q = a + b U_e$	Oliveira et al. (2010)	(1.26)
$Q = a \exp(b U_e) U_e^m$	Simal et al. (2007)	(1.27)
$Q = L_e \exp\left(\frac{b}{U_e - c}\right)$	Presente trabalho	(1.28)

em que:

a , b , c e m : São coeficientes de ajuste das equações; e

L_e : Calor isostérico integral de sorção da água presente no produto para elevados teores de água (kJ kg^{-1}).

Tabela 1.5. Equações ajustadas aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em função do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*

Modelo	R^2 (%)
$Q_{st} = 2527,1809^{**} \exp\left(\frac{0,5161^{**}}{U_e - 4,3829^{**}}\right)$	99,97 (1.29)
$Q_{st} = 2517,1465^{**} \exp\left(\frac{0,4023^{**}}{U_e - 3,5337^{**}}\right)$	99,96 (1.30)

** Significativo pelo teste “t” (p -valor < 0,0001)

Os valores (absolutos) do calor isostérico integral de dessorção e de adsorção aumentaram exponencialmente com a redução do teor de água, sendo mais expressivos para teores de água abaixo de 10 % (b.s.) (Figura 1.6). Aumentando o teor de água, diminuem os valores do calor isostérico de adsorção e dessorção, tendendo a se aproximar ao da água pura para teores de água superiores a 12 % (b.s.), indicando existência de água livre no produto. Verifica-se ainda que o calor isostérico integral de adsorção e de dessorção apresentou uma diminuição muito gradual, ou pode ser considerada estabilizada quando o teor de água no material foi maior que 20 % (b.s.). Resultados muito semelhantes foram descritos por Igathinathane et al. (2007), avaliando o calor isostérico de adsorção em diferentes partes do caule da planta de milho.

Ainda de acordo com a Figura 1.6, verifica-se que o calor isostérico integral de dessorção foi maior que o de adsorção apenas para baixos teores de água, como também observaram Durakova & Menkov (2005), avaliando a sorção em farinha de grãos de bico, e Goneli (2008), avaliando a sorção de grãos de mamona. McMinn & Magee (2003) alegam que os maiores valores do calor isostérico de dessorção indicam que durante a dessorção existem mais locais (sítios) polares ou locais de sorção na superfície adsorvente do produto em comparação com o processo de adsorção. A energia requerida na dessorção variou de 2573,6 a 4715,1 kJ kg⁻¹ para uma faixa de teor de água de 5,2 % a 24,0 % (b.s.), e a liberada na adsorção variou de 2551,1 a 5061,4 kJ kg⁻¹ para uma faixa de teor de água de 4,1 % a 25,7 % (b.s.). Resultados semelhantes foram relatados por Corrêa et al. (2010) avaliando a sorção em café com diferentes níveis de processamento. O fato de o calor isostérico ser

maior que o da água livre indica que a força de ligação das moléculas de água aos sítios ativos presentes na matéria seca dos grãos é mais forte que as ligações entre as próprias moléculas de água.

1.3.4 Entropia diferencial

A Figura 1.7 mostra os valores absolutos observados e os estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).

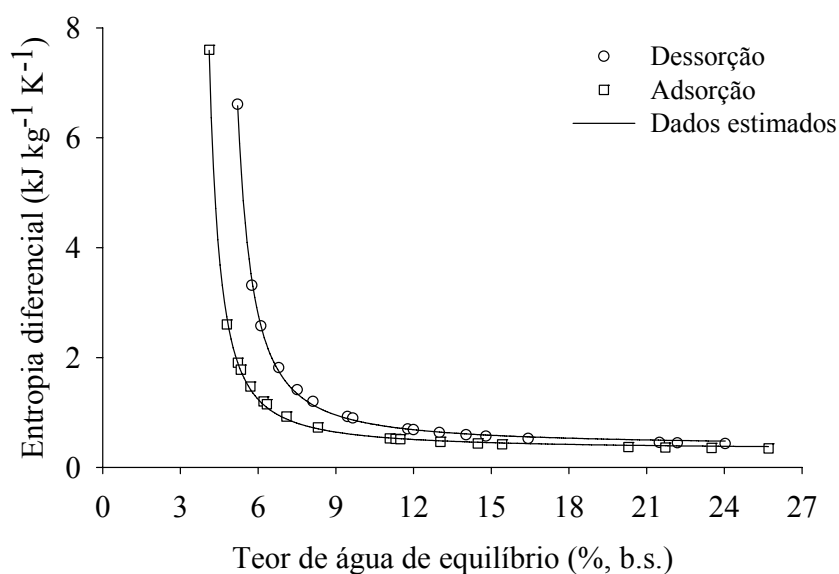


Figura 1.7. Valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção dos frutos de *C. canephora* para diferentes teores de água de equilíbrio.

Observa-se, pela Figura 1.7, que a entropia diferencial teve uma variação semelhante ao calor isostérico integral de sorção em relação à variação do teor de água, fato também observado por vários pesquisadores avaliando propriedades termodinâmicas na dessorção e adsorção em diferentes produtos, como amido em pó (AL-MUHTASEB et al., 2004), plantas medicinais e aromáticas (KAYA & KAHYA OGLU, 2007), mamona (GONELI, 2008), sementes de quiabo (GONELI et al., 2010), dentre outros. Tal comportamento era esperado, uma vez que a geração de entropia está condicionada à transferência de calor entre dois sistemas, sendo sua magnitude sempre proporcional ao calor transferido para uma mesma temperatura. Desta forma, como o calor transferido na dessorção é maior que na adsorção, suas magnitudes serão sempre maiores.

Madamba et al. (1996b) observaram que, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, processos reversíveis são aqueles que, quando somadas todas as mudanças de entropia no próprio sistema e em sua vizinhança resultam sempre um valor constante. Como todos os fenômenos de dessorção e adsorção que ocorrem nos frutos de *C. canephora* são reais e, logicamente, irreversíveis e, além disso, envolvem transferência de calor, sempre se observará geração de entropia nesses processos.

Para teores de água elevados (no caso deste trabalho maiores que 20 % b.s.), a matéria seca do produto já não exerce tanta influência na sorção de água como acontece quando o produto está mais seco, pois seus sítios ativos tendem a saturar. Nessa condição, tanto na adsorção, quanto na dessorção, a entropia diferencial tendeu, como esperado, a atingir magnitudes observadas para a água pura.

As equações ajustadas da variação da entropia diferencial em relação ao teor de água referentes à Figura 1.7 estão apresentadas na Tabela 1.6. A equação proposta também teve um ajuste adequado para descrever esse fenômeno, apresentando significância de todos os seus coeficientes.

Tabela 1.6. Equações ajustadas aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em função do teor de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora*

Modelo	R ² (%)
$\Delta S = 0,3694^{**} \exp\left(\frac{5,3635^{**}}{U_e - 3,3479^{**}}\right)$	99,91 (1.31)
$\Delta S = 0,3102^{**} \exp\left(\frac{4,6235^{**}}{U_e - 2,5539^{**}}\right)$	99,93 (1.32)

** Significativo pelo teste “t” (p-valor < 0,0001)

1.3.5 Compensação entalpia-entropia

Na Figura 1.8 são apresentadas as variações da entalpia em função das variações de entropia para os processos de dessorção e adsorção. Os valores de entalpia e entropia foram calculados para cada teor de água de equilíbrio obtido experimentalmente, considerando-se que, para um determinado valor de teor de água,

esses índices termodinâmicos sejam invariantes com a temperatura (AGUERRE et al., 1986).

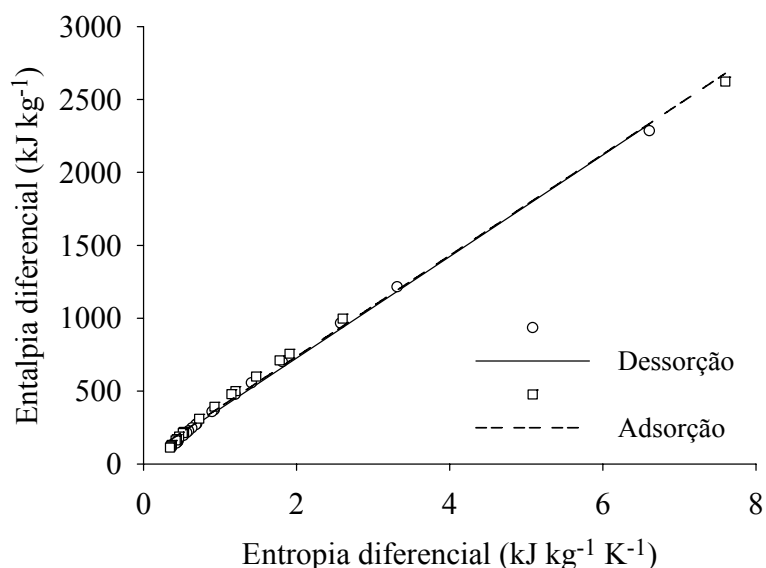


Figura 1.8. Relação entalpia-entropia para a dessorção e adsorção de água em frutos de *C. canephora*.

Nota-se, pela Figura 1.8, que ocorreu elevada dependência linear entre esses índices termodinâmicos, o que pode ser avaliado pelos elevados coeficientes de determinação tanto para a dessorção ($R^2 > 99,9\%$) como para a adsorção ($R^2 > 99,9\%$). Como existiu elevado grau de linearidade entre as variações de entalpia e entropia, assumiu-se que é válida a teoria de compensação.

A temperatura isocinética (T_B) e a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética, para a dessorção e adsorção, foram determinadas por regressão linear (Equação 1.16), sendo os valores com um intervalo de confiança de 99 % apresentados na Tabela 1.7.

Tabela 1.7. Parâmetros termodinâmicos para avaliação da teoria da compensação entalpia-entropia dos frutos de *C. canephora* obtidos por dessorção e adsorção

Processo	T_B (K)	T_{hm} (K)	ΔG_B (kJ kg ⁻¹)	R^2 (%)
Dessorção	347,94 ± 15,02	369,03	31,61	99,97
Adsorção	347,00 ± 17,02	369,03	43,35	99,55

Avaliando os dados na Tabela 1.7, pode-se confirmar que a dependência linear apresentada pelas variações de entalpia e entropia pode ser aplicada à teoria da compensação entalpia entropia, uma vez que $T_B \neq T_{hm}$.

Segundo Liu & Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela na qual todas as reações em série no produto acontecem simultaneamente, ou seja, quando o produto se encontra em equilíbrio termodinâmico. Neste trabalho, os valores da temperatura isocinética assim como a dependência entre a entalpia e entropia diferenciais para a dessorção e adsorção foram similares, sugerindo que para o *C. canephora* as trocas energéticas tendem a acontecer numa mesma proporção para ambos os processos de sorção quando o produto se encontra em equilíbrio higroscópico com o ar. Goneli (2008), avaliando a sorção de grãos de mamona, observou que a temperatura isocinética para a dessorção foi maior que para a adsorção. Já McMinn et al. (2005), avaliando a sorção em batata e em diferentes derivados de amido de milho e de batata, verificaram em uma de suas comparações que a temperatura isocinética para a dessorção foi maior que na adsorção, sugerindo que esse índice termodinâmico seja dependente da estrutura física e química do material.

De acordo com Leffler (1955), se $T_B > T_{hm}$, o processo é controlado pela entalpia, e, de forma contrária, se $T_B < T_{hm}$, o processo é controlado pela entropia. Avaliando os resultados apresentados neste trabalho, verifica-se que a segunda hipótese foi aceita, demonstrando que os processos de sorção foram predominantemente entrópicos, como também observaram Moyano & Zúñiga (2004), avaliando a sorção de água em batata.

1.4 CONCLUSÕES

Para as condições experimentais e, de acordo com os valores observados dos teores de água de equilíbrio para os frutos de *C. canephora*, para as temperaturas e faixa de umidade relativa utilizada, pode-se concluir que:

→ O teor de água de equilíbrio higroscópico dos frutos de *C. canephora* é diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento de temperatura para o mesmo valor de umidade relativa;

- O modelo Sigma Copace é o que melhor descreve a variação dos teores de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora* em função da temperatura e umidade relativa do ar;
- A histerese, independentemente da temperatura, é mais pronunciada para umidades relativas do ar entre 65 % e 75 %;
- Os valores do calor isostérico integral e da entropia diferencial de sorção aumentam com a redução do teor de água, sendo aqueles obtidos por dessorção sempre maiores que aqueles de adsorção, para um mesmo teor de água; e
- A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo os processos de dessorção e adsorção da água em frutos de *C. canephora* controlados pela entropia.

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51 (6), p.1547–1549, 1986.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62 (2), p. 135–142, 2004.
- APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. G. Water Sorption of coffee soluble by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v. 55 (2), p. 475–477, 1990.
- ARGYROPOULOS, D.; ALEX, R.; KOHLER, R.; MÜLLER, J. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (*Melissa officinalis* L.) established by dynamic vapor sorption. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 47 (2), p. 324–331, 2012.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v.87 (2), p.179–190, 2004.
- AYRANCI, E.; DUMAN, O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30 °C. **Journal of Food Engineering**, v.70 (1), p. 83–91, 2005.
- BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture desorption–adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). **Industrial crops and products**, v. 28 (2), p. 162-176, 2008.
- BELL, R. P. Relations between the energy and entropy of solution and their significance. **Transactions of Faraday Society**, v. 33, p. 496–501, 1937.
- BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H.S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30 (3-4), p. 405–415, 1996.

- 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. 450 p.
- CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 75, p. 401–408, 2000.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I. A review. **Journal of Food Technology**, v.13 (3), p. 159–174, 1978.
- CHRIST, D.; CUNHA, R. L.; MENEGALLI, F. C.; TAKEUCHI, K. P. COELHO, S. R. M.; NÓBREGA, L. H. P. Sorption isotherms of albumen dried in a spout fluidised bed. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.10 (2), p. 151–155, 2012.
- CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; STRINGHETA, P. C. Estudo do fenômeno de adsorção de água e seleção de modelos matemáticos para representar a higroscopicidade do café solúvel. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 2 (1), p.19–25, 2000.
- CORRÊA, P. C.; ALMEIDA, F. A. C. Comparação de modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico para semente e fibra de algodão herbáceo, cultivar redenção. **Revista de Oleaginosas e Fibrosas**. v. 3 (1), p. 1–6, 1999.
- CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; VALENTE, D. S. M. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of coffee in different processing levels. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 2016–2022, 2010.
- CORRÊA, P. C.; MARTINS, J. H.; CHRIST, D.; MANTOVANI, B. H. M. Curvas de desorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2 (1), p. 75–79, 1998.
- CUNNINGHAM, S. E.; MCMINN, W. A. M.; Richardson, P. S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 82 (4), p. 600–607, 2007.
- FASINA, O. O. Thermodynamic properties of sweetpotato. **Journal of Food Engineering**, v.75 (2), p.149–155, 2006.
- FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47 (5), p. 1590-1594, 1982.
- GABAS, A.L.; MENEGALLI, F.C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, v. 65 (4), p. 680–684, 2000.
- GHODAKE, H. M; GOSWAMI, T.K.; CHAKRAVERTY, A. Moisture sorption, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. **Journal of Food Engineering**, v.78 (3), p. 827–935, 2007.
- GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físicas-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008. 186 p. Tese Doutorado.

- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASABE**, v. 53 (1), p. 191–197, 2010.
- IGATHINATHANE, C.; WOMAC, A. R.; SOKHANSANJ, S.; PORDESIMO, L. O. Moisture sorption thermodynamic properties of corn stover fractions. **Transactions of the ASABE**, v. 50 (6), p. 2151-2160, 2007.
- IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11 (2), p. 109–116, 1976.
- KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Moisture Sorption Isotherms of Red Chillies. **Biosystems Engineering**, v. 88 (1), p. 95–104, 2004.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78 (1), p. 98–108, 2007.
- KAYA, S.; KAHYAOGLU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76 (2), p. 139–147, 2006.
- KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1 - Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80 (21), p. 2335–2341, 1976a.
- KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GRIEGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80 (21), p. 2341–2351, 1976b.
- LEFFLER, J. E. The enthalpy–entropy relationship and its implications for organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v.20 (9), p. 1202–1231, 1955.
- LIU, L.; GUO, Q. X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy–entropy compensation. **Chemical Reviews**, v. 101 (3), p. 673–695, 2001.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part 1. Fruit, vegetable and meat products. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technology**, v. 18 (2), p. 111–117, 1985.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLEB, K. A. The Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29 (1), p. 75–97, 1996a.
- MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Enthalpy– entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28 (2), p. 109–119, 1996b.
- 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 (5), p. 505–510, 2005.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60 (2), p. 157–165, 2003.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

- MOYANO, P. C.; ZÚÑIGA, R. N. Enthalpy–entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. **Journal of Food Engineering**, v. 63 (1), p. 57–62, 2004.
- MULET, A.; GARCYA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v.53 (1), p.75–81, 2002.
- MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v. 64 (1), p. 64–68, 1999.
- NKOLO MEZE'E, Y. N.; NGAMVENG, J. N.; BARDET, C. 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 (1-2), p. 1–5, 2008.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; MAGALHÃES, D. S.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45 (3), p. 546–554, 2010.
- PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 18 (1), p.63–76, 1992.
- PETERSEN, R.C. The linear relationship between enthalpy and entropy of activation. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 29 (11), p. 3133–3135, 1964.
- RAWAT, R. S.; KHALI, D. P. Enthalpy-Entropy Compensation During Sorption of Water in Wood, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60 (5), p. 787–790, 1996.
- RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L. Thermodynamic properties of dehydrated foods. **Food Technology**, v.38 (3), p.83–92, 1984.
- ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption properties of chitosan. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 43 (3), p. 415–420, 2010.
- SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHIERE, F.; MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J. M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, v. 79 (1), p. 168–175, 2007.
- SIMAL, S.; FEMENIA, A.; CASTELL-PALOU, A.; ROSSELLO, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, v. 80 (4), p. 1293–1301, 2007.
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JÚNIOR, V.; PEDRO, M. A. M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 (2), p. 297–303, 2005.
- DURAKOVA, A. G.; MENKOV, N. D. Moisture sorption characteristics of chickpea flour. **Journal of Food Engineering**, v. 68 (4), p. 535–539, 2005.
- VÁZQUEZ, G. V.; CHENLO, F.; MOREIRA, R. Sorption isotherms of lupine at different temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 60 (4), p. 449–452, 2003.
- WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14 (4), p.269–287, 1991.

WOLF, M.; WALKER, J. E.; KAPSALIS, J. G. Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.20 (5), p.1073–1077, 1972.

CAPÍTULO 2

Propriedades Físicas e Contração Volumétrica dos frutos de *Coffea canephora*

2.1 INTRODUÇÃO

A secagem é uma das principais operações pós-colheita para a maioria dos produtos agrícolas quando se visa à qualidade. O principal objetivo dessa operação é reduzir a atividade de água até níveis seguros para que o produto possa ser armazenado sem riscos de deterioração. Todavia, a redução do teor de água pela secagem, normalmente provoca alteração das características físicas do produto, principalmente para o café, que é colhido com um teor de água elevado, quando comparado outros produtos agrícolas.

Uma das mais importantes mudanças físicas que ocorrem nos produtos agrícolas durante a secagem é a redução do seu volume. A perda de água causa danos à estrutura celular do produto, levando à mudança na forma e ao decréscimo em suas dimensões (MAYOR & SERENO, 2004). Segundo Ramos et al. (2003), a redução do teor de água durante o processo de secagem gera redução no tamanho do tecido celular, fenômeno usualmente chamado de contração volumétrica. A contração volumétrica pode ser muito intensa dependendo do método e das condições de secagem aplicados (KROKIDA & MAROULIS, 1997), afetando os parâmetros da transferência de calor e massa, devendo ser considerado no estabelecimento de modelos de secagem (RAMOS et al., 2003).

Ratti (1994) e Zogzas et al. (1994) observaram que a contração volumétrica de produtos vegetais durante a secagem não é função exclusiva do teor de água, mas também dependente das condições ambientais do processo e da geometria e

constituição química do produto. O fenômeno da contração volumétrica envolve complexas leis mecânicas e de deformação de materiais (TOWNER, 1987), sendo vários os trabalhos que têm sido desenvolvidos utilizando aproximações e modelos empíricos na tentativa de melhor representar esse complicado fenômeno em produtos de natureza biológica (LANG et al., 1994; KROKIDA & MAROULIS, 1997; AFONSO JÚNIOR et al., 2000; MAYOR & SERENO, 2004; OLIVEIRA et al., 2011; SIQUEIRA et al., 2012a; entre outros).

As variações volumétricas dos produtos devidas à sua desidratação são relatadas como uma das principais causas das alterações das principais propriedades físicas dos produtos agrícolas (RATTI, 1994; SOKHANSANJ & LANG, 1996), sendo proposto por alguns autores que estas modificações também devam ser incluídas nos modelos de secagem para uma completa descrição e análise do fenômeno (KROSS, et al., 2002; CARMO & LIMA, 2004; RAMOS et al., 2005). No entanto, o teor de água é relatado como o parâmetro que mais influencia as propriedades físicas dos produtos agrícolas. Assim, inúmeros autores têm investigado a influência de uma série de fatores sobre as variações das propriedades físicas para diversos produtos agrícolas durante a secagem, principalmente em função do teor de água como: trigo (AL-MAHASNEH & RABABAH, 2007), açafrão (BAUMLER et al., 2006), sorgo (MWITHIGA & SIFUNA, 2006), soja (RIBEIRO et al., 2005), pinhão-manso (SIQUEIRA et al., 2012b) e fava (LORESTANI & GHARI, 2012). Além destes produtos, o café é outro produto com o qual têm sido desenvolvidos diversos trabalhos buscando avaliar as propriedades físicas de seus frutos e grãos durante a secagem e o armazenamento (COUTO et al., 1999; MAGALHÃES et al., 2000; VIEIRA et al., 2001; COUTO et al., 2003; AFONSO JÚNIOR et al., 2006; SELMAR et al., 2008; CAMPOS, 2009; entre outros). Todavia, em sua grande maioria, o produto de interesse é o *Coffea arabica*, sendo, proporcionalmente, poucos os estudos envolvendo o *C. canephora*.

O conhecimento das propriedades físicas dos produtos agrícolas é de fundamental importância para uma correta conservação e para o dimensionamento e operação de equipamentos para as principais atividades pós-colheita de produtos agrícolas. Desta forma, para minimizar os custos de produção visando a uma maior competitividade e à melhoria da qualidade do produto processado, a determinação e o conhecimento das variações observadas nas propriedades físicas dos frutos e grãos

do café são fatores indispensáveis para o adequado desenvolvimento de processos e simulações que visem a aperfeiçoar o sistema produtivo dessa cultura.

A avaliação das propriedades físicas do café está estritamente relacionada com a avaliação de sua qualidade por meio do processo de classificação. No caso do café, em particular o *C. canephora*, os critérios utilizados para avaliar a qualidade do grão cru são aqueles que dependem do seu aspecto físico, como uniformidade de tamanho, cor e a forma, visto que para este produto a avaliação pelo teste de xícara ainda não é uma prática corriqueira como acontece para o *C. arabica*.

Diante do apresentado e ressaltando a importância de conhecer as propriedades físicas dos produtos agrícolas e os fatores que as influenciam, buscou-se avaliar a influência do teor de água sobre as propriedades físicas (ângulo de repouso, massa específica aparente, massa específica unitária, massa de mil frutos, circularidade e esfericidade) dos frutos de *C. canephora*. Além disso, determinou-se o índice de contração volumétrica unitária dos frutos de *C. canephora* sob diversas condições do ar de secagem, ajustando diferentes modelos matemáticos aos valores experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Obtenção e manuseio das amostras

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Energia e Pós-Colheita pertencente ao Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso, *campus* Sinop, Sinop (MT).

Foram utilizados frutos de *C. canephora* da variedade robusta advindos de uma plantação comercial da cidade de Nova Santa Helena (MT), colhidos manualmente com teor de água de, aproximadamente, 1,7 (b.s.). Dos frutos colhidos, foram retirados os verdes, verdoengos e boias, além das matérias estranhas e impurezas, de modo que os utilizados nesse trabalho fossem apenas os maduros (cerejas), que foram secados até um teor final de aproximadamente 0,13.

As amostras de *C. canephora* utilizadas para determinação das propriedades físicas foram submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar estabilizada à temperatura de 40 ± 1 °C. O acompanhamento da secagem foi feito por diferença de massa, conhecendo o teor de água inicial do produto. Após o início da secagem, a massa das amostras foi pesada periodicamente, utilizando uma balança

analítica com resolução de 0,01 g, de modo que, quando o produto atingisse valores preestabelecidos de teor de água, as amostras eram retiradas e encaminhadas para determinação de suas propriedades físicas.

Os teores de água do produto foram determinados pelo método gravimétrico, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C, durante 24 h, em três amostras de 40 g (BRASIL, 2009 com adaptações).

2.2.2 Determinação das propriedades físicas

2.2.2.1 Ângulo de repouso

Para determinação do ângulo de repouso, foi utilizado um dispositivo feito de fibra de média densidade (MDF), com capacidade para aproximadamente 20 L de produto, sendo uma de suas laterais feita de vidro para possibilitar a visualização do produto. O dispositivo possui um registro de contenção, que, quando aberto, possibilita o escoamento do produto, a formação e a medida do seu talude (Figura 2.1).



Figura 2.1. Dispositivo para determinação experimental do ângulo de repouso.

2.2.2.2 Massa específica unitária e massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_{ap}) foi determinada utilizando uma balança de peso hectolitro com capacidade de 974 ± 3 mL, em quatro repetições.

Para a determinação da massa específica real ou unitária, vinte frutos foram secados em recipientes individuais devidamente identificados, sendo suas massas acompanhadas por meio de uma balança analítica com resolução de 0,001 g, nas mesmas condições do ar de secagem das demais amostras. Durante o processo de secagem, foram feitas, também, medidas das dimensões características de cada fruto (maior, intermediária e menor), como ilustrado na Figura 2.2, com um paquímetro digital, com resolução de 0,01 mm.

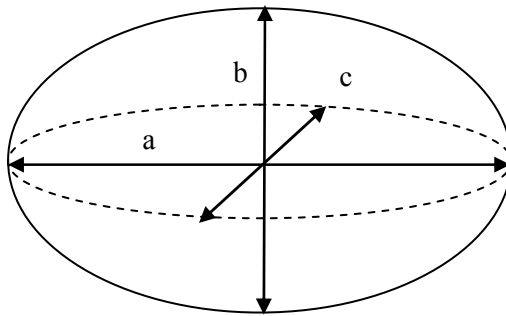


Figura 2.2. Desenho esquemático de um fruto de café, em que: *a*, *b* e *c* são a maior, a intermediária e a menor dimensão característica do produto, respectivamente.

A massa específica unitária dos frutos de café foi determinada pela Equação 2.1, sendo que, para a determinação do volume dos frutos (V_f), eles foram considerados esferoides triaxiais (MOHSENIN, 1986).

$$\rho_u = \frac{m_f}{V_f} = \frac{m_f}{\frac{\pi}{6}(abc)} = \frac{6}{\pi} \frac{m_f}{(abc)} \quad (2.1)$$

em que:

ρ_u : massa específica unitária, kg m^{-3} ;

m_f : massa do fruto, kg;

V_f : volume do fruto, mm^3 ;

a: maior dimensão característica do produto, mm;

b: dimensão característica intermediária do produto, mm; e

c: menor dimensão característica do produto, mm.

2.2.2.3 Porosidade

A porosidade da massa de frutos de café foi determinada indiretamente de acordo com a Equação 2.2 (MOHSENIN, 1986):

$$\varepsilon = 100 \left[1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_u} \right] \quad (2.2)$$

em que:

ε : porosidade, adimensional;

ρ_{ap} : massa específica aparente, kg m^{-3} ; e

ρ_u : massa específica unitária, kg m^{-3} .

2.2.2.4 Massa de mil frutos

Para a determinação da massa de mil frutos, mil frutos de *C. canephora* foram secados em bandeja separada, sendo sua massa acompanhada por meio de uma balança analítica com resolução de 0,01 g.

2.2.2.5 Fatores de forma

A forma dos frutos de café cereja foi caracterizada pela esfericidade, circularidades, relação superfície-volume e pela avaliação das dimensões características do produto sempre em função do teor de água. A esfericidade (ϕ) foi calculada utilizando a Equação 2.3, proposta por Mohsenin (1986).

$$\phi = \frac{D_e}{a} = \frac{\sqrt[3]{abc}}{a} \quad (2.3)$$

em que:

ϕ : esfericidade, adimensional; e

D_e : diâmetro equivalente (ou diâmetro geométrico), mm

As circularidades dos frutos de *C. canephora* foram calculadas para as três posições de projeção do fruto em relação a um plano, ou seja, segundo a maior (C_1), a intermediária (C_2) e menor (C_3) dimensão característica (Figura 2.3), de acordo com a Equação 2.4.

$$C_x = \frac{D_i}{D_c} \quad (2.4)$$

em que:

C_x : circularidade para a projeção sobre a dimensão característica “x”, adimensional;

D_i : diâmetro do maior círculo inscrito no produto, mm; e

D_c : diâmetro do menor círculo circunscrito ao produto, mm.

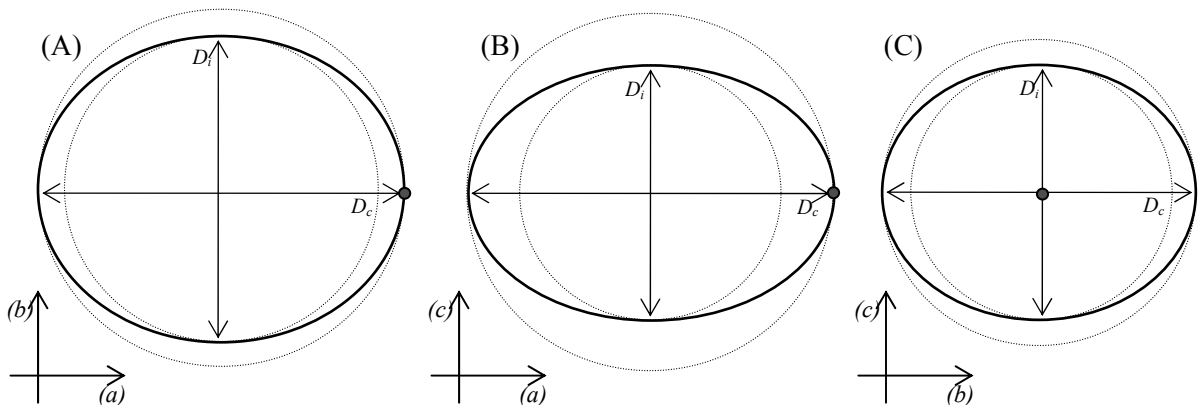


Figura 2.3. Representação esquemática das projeções para os frutos de *C. canephora*, sendo perpendicular à menor (A), intermediária (B) e maior (C) dimensão característica do produto.

Para a determinação da relação superfície-volume, assumiu-se que os frutos de *C. canephora* têm forma aproximada de um esferoide triaxial tipo escaleno, ou seja, possui as três dimensões características principais diferentes ($a \neq b \neq c$), sendo sua área superficial calculada de acordo com a Equação 2.5, conhecida como Equação de Knud Thomsen's (ERSOY, 2010; MELE et al., 2011). A Equação de Knud Thomsen's, utilizada com a constante “z” igual a 1,6075, resulta em um erro

máximo de 1,061 % na estimativa da área superficial do esferoide. O volume foi calculado conforme descrito anteriormente no item 2.2.2.2.

$$A = 4\pi \left[\frac{\left(\frac{a}{2}\right)^z \left(\frac{b}{2}\right)^z + \left(\frac{a}{2}\right)^z \left(\frac{c}{2}\right)^z + \left(\frac{c}{2}\right)^z \left(\frac{b}{2}\right)^z}{3} \right]^{\frac{1}{z}} \quad (2.5)$$

em que:

A : área superficial, mm²; e

z : constante de aproximação equivalente a 1,6075.

2.2.3 Contração volumétrica dos frutos de *C. canephora* durante a secagem

A contração volumétrica unitária e da massa dos frutos durante o processo de secagem foi avaliada por meio do índice de contração volumétrica (Equação 2.6).

$$\psi = \frac{V_u}{V_0} \quad (2.6)$$

em que:

ψ : índice de contração volumétrica, adimensional;

V_u : volume do produto para um dado teor de água, mm³; e

V_0 : volume inicial do produto, mm³.

Para avaliação da contração volumétrica aparente (ou da massa de frutos), 1000 mL de frutos de *C. canephora* foram submetidos à secagem, numa estufa com circulação forçada de ar, nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Para o acompanhamento da variação do volume da massa, foi utilizada uma proveta graduada, com capacidade de 1000 ± 5 mL. Já para avaliação da contração volumétrica unitária, o volume de cada fruto de *C. canephora* foi determinado conforme apresentado anteriormente no item 2.2.2.2.

Aos dados experimentais da contração volumétrica unitária e aparente dos frutos de *C. canephora*, foram ajustados os modelos matemáticos apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Modelos matemáticos de contração volumétrica aparente e unitária dos frutos de *C. canephora*

Referência do modelo	Modelo	
Lang & Sokhansanj (1993)	$\psi = a + b(U_0 - U)$	(2.7)
Exponencial	$\psi = a \exp(bU)$	(2.8)
Bala & Woods (1984)	$\psi = a \{1 - \exp[-b(U_0 - U)]\}$	(2.9)
Polinomial	$\psi = 1 + b(U_0 - U) + \dots + m(U_0 - U)^n$	(2.10)
Rahman (1995)	$\psi = 1 + a(U - U_0)$	(2.11)
Corrêa et al. (2004)	$\psi = \frac{1}{(a + b \exp^U)}$	(2.12)

em que:

U : teor de água do produto, decimal (b.s.);

U_0 : teor inicial de água do produto, decimal (b.s.); e

a , b , n e m : coeficientes que dependem do produto e da temperatura.

Para verificar o grau de ajuste do modelo, foram consideradas as magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE) e do erro médio relativo (P), sendo que, de modo geral, quanto menores forem as magnitudes desses índices, melhor o ajuste do modelo aos dados observados. Os valores de P e SE para cada modelo foram calculados pelas Equações 2.13 e 2.14, respectivamente:

$$P = \frac{100}{\eta} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (2.13)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (2.14)$$

em que:

Y : valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

n : número de dados observados; e

GLR : graus de liberdade do resíduo (número de dados observados menos o número de parâmetros do modelo).

Além do erro médio relativo e do desvio padrão da estimativa, foram considerados ainda a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e o comportamento da distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso).

A distribuição dos resíduos, que são as diferenças entre os valores observados experimentalmente e os estimados pelo modelo representados como uma função dos níveis estimados, possibilita avaliar como o modelo estima os valores da variável em estudo. Esta é uma avaliação subjetiva, mas, normalmente, um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontrarem em uma zona horizontal perto de zero, formando distribuições aleatórias. Se as distribuições dos resíduos formarem figuras geométricas, apresentarem regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real ou tendem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada tendenciosa e o modelo, inadequado para representar o fenômeno em questão.

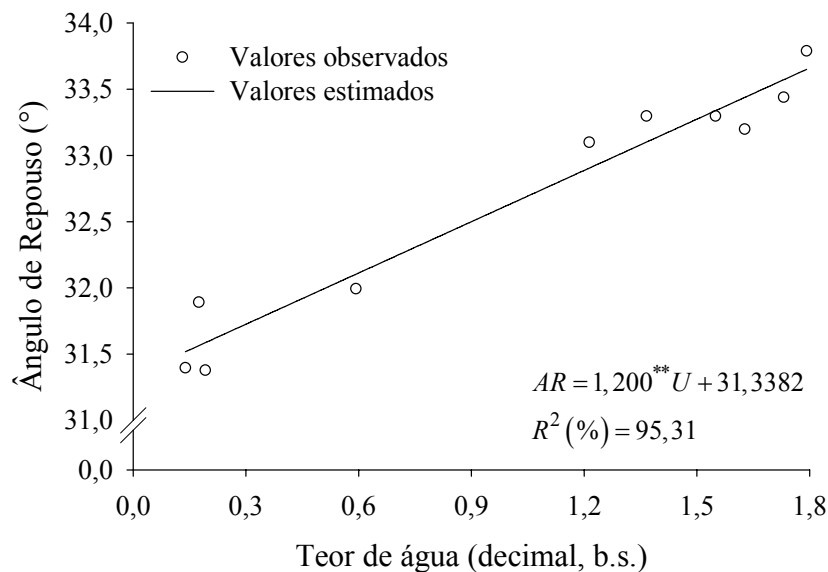
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Propriedades físicas

A avaliação das propriedades físicas dos frutos de *C. canephora* foi feita sempre em função do teor de água, priorizando sempre, devido à maior simplicidade, a descrição da dependência entre essas variáveis por meio de equações polinomiais.

2.3.1.1 Ângulo de repouso

Na Figura 2.4 estão apresentados os valores observados e estimados do ângulo de repouso dos frutos de *C. canephora* para diferentes teores de água.



(**) Significativo pelo teste “t”, p -valor < 0,001

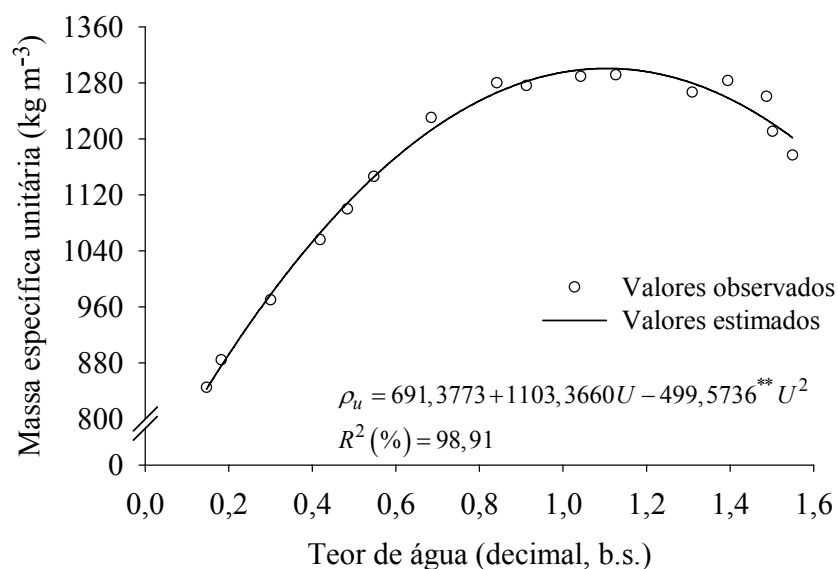
Figura 2.4. Valores observados e estimados do ângulo de repouso dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água

Observa-se que o ângulo de repouso dos frutos de *C. canephora* diminuiu linearmente com a redução do teor de água, variando de 33,8 a 31,4 °, para uma faixa de teor de água 1,73 a 0,139 (b.s.). Os valores observados nesse trabalho são inferiores aos relatados por Magalhães et al. (2000), que observaram valores variando de 53,9 a 36,7 ° para diferentes variedades de frutos de *C. arabica* maduros (cerejas), para uma faixa de teor de água de 2,33 a 0,124 (b.s.). A dependência do ângulo de repouso ao teor de água pode ser explicada de forma significativa (p -valor < 0,001) por meio de uma equação polinomial simples, que apresentou bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 95\%$).

A diminuição do ângulo de repouso em relação à redução do teor de água é a tendência normalmente observada para a maioria dos produtos agrícolas, sendo a dependência linear entre essas variáveis também observada para sementes de coentro (COŞKUNER & KARABABA, 2007), sementes de moringa (AVIARA et al., 2013), sementes de pinhão-mansão (GARNAYAK et al., 2008) e para grãos de *C. arabica* e *C. canephora* em pergaminho (SILVA et al., 2006). O aumento do ângulo de repouso com o teor de água pode estar associado ao aumento da adesão entre as superfícies desses produtos, dificultando seu escoamento e, conseqüentemente, favorecendo a formação de maiores taludes durante sua acomodação natural.

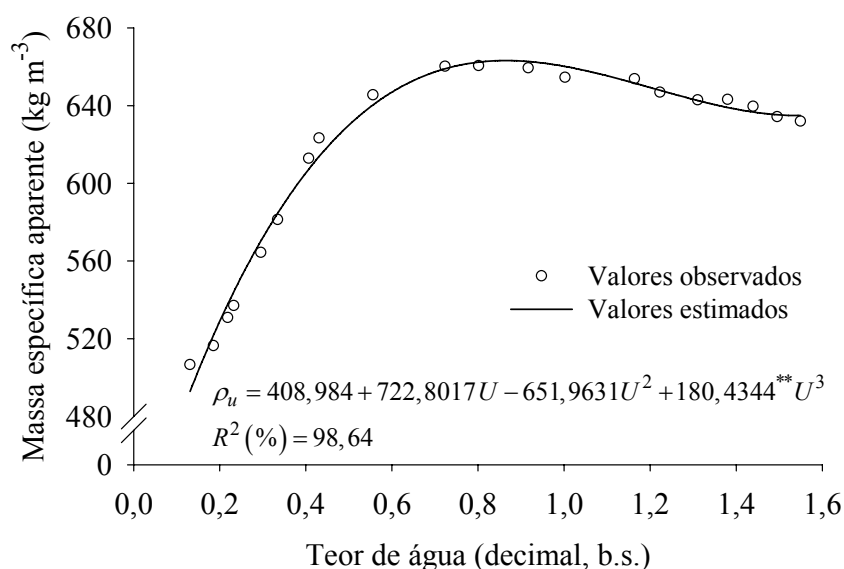
2.3.1.2 Massa específica unitária e massa específica aparente

Os valores observados e estimados da massa específica unitária e aparente dos frutos de *C. canephora* para a faixa de teor de água avaliada estão apresentados nas Figuras 2.5 e 2.6, respectivamente.



(**) Significativo pelo teste "t", p -valor < 0,001

Figura 2.5. Valores observados e estimados da massa específica unitária dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.



(**) Significativo pelo teste "t", p -valor < 0,001

Figura 2.6. Valores observados e estimados da massa específica aparente dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

Pelas Figuras 2.5 e 2.6, percebe-se que, no início do processo de secagem, as massas específicas unitária e aparente dos frutos de *C. canephora* apresentaram tendência semelhante ao observado para a maioria dos produtos agrícolas, ou seja, houve um aumento dessa propriedade à medida que a água foi sendo removida do produto. Todavia, ao atingir o teor de água de 1,126 (b.s.) para o caso da massa específica unitária e de 0,8013 (b.s.) para a massa específica aparente, inverteu-se a tendência inicial, de modo que as massas específicas começaram a diminuir com a redução do teor de água, seguindo a tendência normalmente observada para alguns produtos agrícolas que têm parte ou todo o tegumento enrijecido, como mamona (GONELI et al., 2008), girassol (GUPTA & DAS, 1997; FIGUEIREDO et al., 2011), arroz em casca (ZAREIFOROUGH et al., 2009), café (RIBEIRO et al., 2001), entre outros.

Chandrasekar & Viswanathan (1999) também observaram essa tendência estudando o efeito do teor de água sobre a massa específica do *C. arabica* e *C. canephora* com pergaminho. Esses autores observaram ainda que o *C. canephora* apresentou maiores valores de massa específica aparente e real, em relação ao *C. arabica*, independentemente do teor de água. Afonso Júnior (2001) também observou essa tendência para a massa específica de cafés descascados e despulpados e, assim como Couto et al. (1999), Chandrasekar & Viswanathan (1999) e Ribeiro et al. (2001), atribuiu ao fato da casca e do pergaminho desses cafés se contraírem de modo diferenciado do grão, pois esse sofre mudanças volumétricas mais acentuadas que as estruturas que os envolvem.

Os valores observados para a massa específica unitária variaram de 1176,85 a 844,69 kg m⁻³, para teores de água entre 1,55 a 0,1468 b.s., apresentando um valor máximo de 1291,4 kg m⁻³ para o teor de água de 1,126 b.s. Já para a massa específica aparente, os valores variaram de 632,00 a 506,61 kg m⁻³ para uma faixa de teor de água de 1,55 a 0,131 b.s., alcançando um valor máximo de 660,55 kg m⁻³ para o teor de água de 0,8013 b.s..

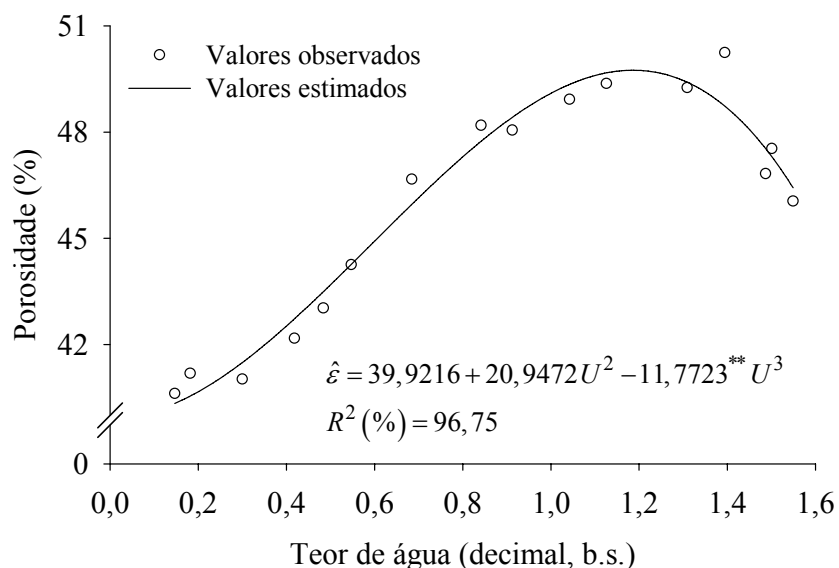
A massa específica unitária dos frutos de *C. canephora* apresentou uma variação quadrática em relação ao teor de água. A dependência dessa propriedade ao teor de água pode ser explicada significativamente (*p*-valor < 0,001) por um modelo polinomial de segundo grau que, baseando-se no elevado coeficiente de determinação ($R^2 > 98,5\%$), apresentou excelente ajuste aos dados experimentais. Afonso Júnior (2001) e Couto et al. (1999) relataram resultados semelhantes

avaliando a dependência da massa específica unitária dos frutos de *C. arabica* em função do teor de água.

Apesar dos valores da massa específica aparente terem apresentado variação semelhante em relação ao teor de água quando comparado à massa específica unitária, a dependência entre as variáveis foi mais bem explicada por uma equação polinomial de terceiro grau. Todos os coeficientes do polinômio ajustado se mostraram significativos pelo teste “t” (p -valor < 0,001), e o modelo apresentou ajuste satisfatório aos dados experimentais, resultando um coeficiente de determinação maior que 98,5 %.

2.3.1.1 Porosidade

A Figura 2.7 mostra os valores da porosidade determinada indiretamente pela Equação 2.2 e a estimada em função do teor de água.



(**) Significativo pelo teste “t”, p -valor < 0,0001

Figura 2.7. Valores observados e estimados da porosidade dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

Observa-se que a porosidade dos frutos de *C. canephora* aumentou com a elevação do teor de água, atingindo um valor máximo e reduzindo sua magnitude a partir dele. Os valores observados da porosidade da massa de frutos de *C. canephora* variaram de 40,62 % a 46,05 % para teores de água variando de 0,13 a 1,55 (b.s.), atingindo seu maior valor, 50,24 %, quando o teor de água atingiu 1,2 (b.s.).

Couto et al. (1999) também observaram resultados e tendência semelhantes ao avaliar o efeito do teor de água sobre a porosidade dos frutos de *C. arabica*, sugerindo que esse parece ser o comportamento típico para a maioria dos produtos agrícolas (curvas ajustadas passam, em geral, por um máximo). Esses autores ressaltam ainda que esse fato ocorre apesar dos valores das massas específicas unitária e aparente apresentarem comportamento diferente da maioria dos produtos agrícolas, e a porosidade ser obtida indiretamente a partir desses índices.

A dependência da porosidade dos frutos de *C. canephora* com o teor de água foi explicada de forma satisfatória por um polinômio cúbico com três parâmetros (Figura 2.7). O polinômio proposto apresentou significância ($p\text{-valor} < 0,0001$) de todos os seus coeficientes e excelente ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 96,75\%$).

Assim como a porosidade, a massa de mil frutos apresentou uma variação típica da maioria dos produtos agrícolas em relação ao teor de água (Figura 2.8). Ao se acompanhar a secagem de um produto agrícola qualquer pelo método do balanço de massa, considera-se que a única causa da variação de massa pelo produto seja devida à perda de água, ou seja, a massa seca do material é considerada constante. Sendo assim, a menos que o produto esteja em equilíbrio higroscópico com o ar, espera-se que sempre haverá uma redução da massa de mil frutos ao longo da secagem. Esse comportamento para a massa de mil frutos (sementes ou grãos) tem sido observado por diversos pesquisadores estudando as propriedades físicas de diversos produtos agrícolas como sementes de níger (SOLOMON & ZEWDU, 2009), frutos de pinhão-manso (PRADHAN et al., 2009), sementes de milho pipoca (KARABABA, 2006), sementes de feijão caupi (YALÇIN, 2007), frutos de mamona (GONELI et al., 2008), entre outros.

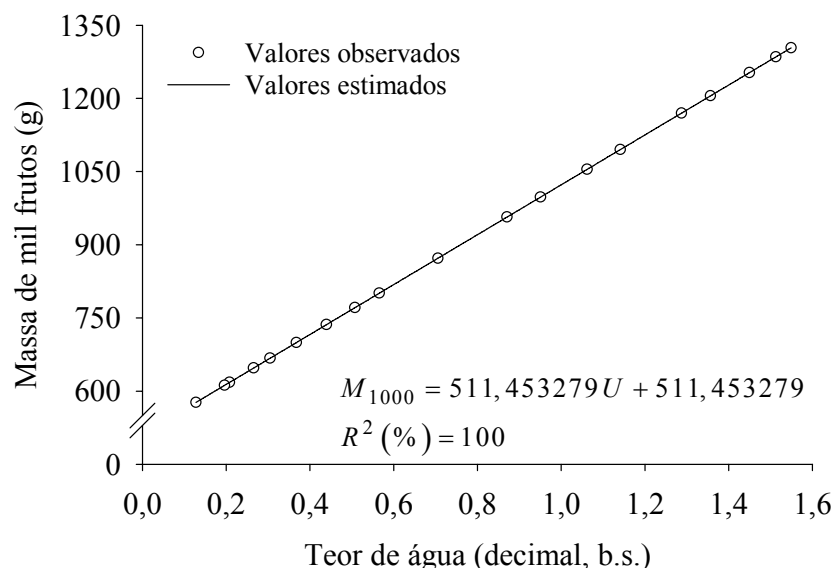


Figura 2.8. Valores observados e estimados da massa de mil frutos de *C. canephora* em relação ao teor de água.

A massa de mil frutos apresentou uma dependência linear em relação ao teor de água. Como a massa do produto é composta basicamente por água e matéria seca e o teor de água em base seca é apenas uma relação entre essas massas, a relação funcional entre esses índices será sempre linear, se a massa seca constante. Essa observação será sempre verdade para a situação em que for acompanhada a secagem do mesmo grupo de mil frutos, caso deste trabalho. Além disso, essa relação será sempre exata e sua análise puramente matemática (não cabe análise estatística), ou seja, não haverá erro de estimação pela equação, como pode ser observado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 100\%$).

2.3.1.4 Fatores de forma ou propriedades geométricas

A variação das dimensões características principais (a , b e c) ao longo do processo de secagem, juntamente com o diâmetro equivalente (ou diâmetro geométrico) dos frutos de *C. canephora* estão apresentados na Figura 2.9.

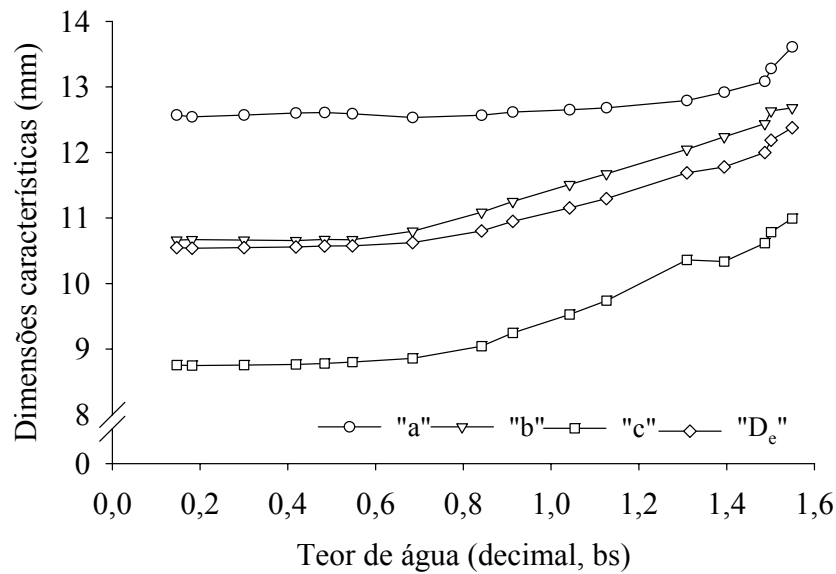


Figura 2.9. Valores observados das dimensões características principais (*a*, *b* e *c*) e do diâmetro equivalente (D_e) dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

Numa análise puramente descritiva da Figura 2.9, nota-se que, assim como as dimensões características principais, o diâmetro equivalente dos frutos de *C. canephora* diminuiu ao longo da secagem. Todavia, a redução não ocorreu para toda a faixa de teor de água analisada, mas apenas para valores mais elevados.

As dimensões características principais e o diâmetro equivalente se comportaram de maneira semelhante ao longo da secagem, de modo que a variação desses índices foi praticamente nula quando os frutos de *C. canephora* apresentaram teores de água entre 0,42 e 0,68 (b.s.). A redução total observada foi maior para as menores dimensões características, sendo de 7,6 % para a maior (*a*), 15,92 % para a intermediária (*b*), 20,3% para a menor (*c*), além de uma variação de 14,8 % para o diâmetro geométrico. A maioria dos produtos biológicos porosos se contrai irregularmente nas direções longitudinal, tangencial e radial durante a secagem (FORTES & OKOS, 1980), como constataram Oliveira et al. (2011) para frutos de *C. arabica* e Corrêa et al. (2002) para frutos de *C. canephora* e *C. arabica*.

A contração volumétrica é observada durante a secagem da maioria dos produtos agrícolas. Todavia, diferentemente do café e para outros produtos agrícolas que têm parte ou todo o tegumento enrijecido, a contração se estende até teores de água recomendados para o armazenamento, que para a maioria dos grãos é de, aproximadamente, 0,149 (b.s.). Desta forma, a estagnação das dimensões características dos frutos de *C. canephora* indica que o pergaminho que envolve os

grãos passou a exercer grande influência no aspecto físico do produto, evitando variações na sua forma. Essa observação pode ser confirmada analisando os dados da esfericidade e das circularidades dos frutos de *C. canephora* (Figura 2.10).

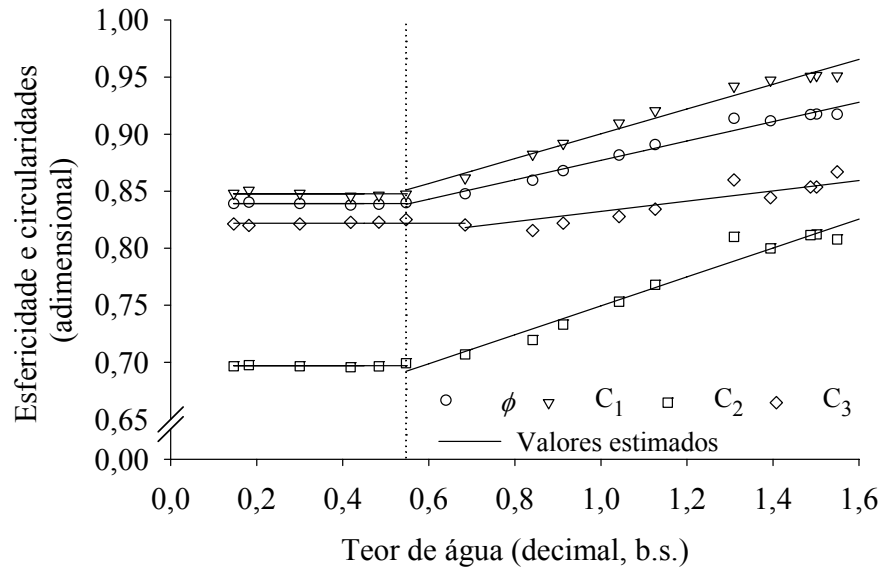


Figura 2.10. Valores observados e estimados da esfericidade (ϕ) e das circularidades (C_1 , C_2 e C_3) dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

Pela Figura 2.10, observa-se que tanto a esfericidade quanto as circularidades dos frutos de *C. canephora* diminuíram linearmente com a redução do teor de água. Como esses fatores de forma só dependem das dimensões características principais, sua variação também só ocorreu até o teor de água de 0,55 (b.s.).

Devido à variação desproporcional das dimensões características dos frutos de *C. canephora* durante a secagem, a esfericidade diminuiu de 0,92 para o teor de água de 1,55 (b.s.), até o valor constante de 0,84 para teores de água abaixo de 0,55 (b.s.), mantendo, ainda, sua forma predominantemente esférica. Para a mesma faixa de teor de água, as circularidades para as projeções sobre a menor (C_1) e sobre a dimensão intermediária (C_2) variaram de 0,95 e 0,81 até valores constantes de 0,85 e 0,70, sendo esses o maior e o menor valor observado para esse fator de forma. A circularidade para a projeção sobre o maior eixo (C_3) alcançou um valor constante para o teor de água de 0,68 (b.s.), e variou de 0,87 a 0,82. Assim, a variação mais pronunciada da circularidade se deu na menor dimensão (C_1), indicando que os frutos de *C. canephora* se tornaram mais oblongos, vistos dessa projeção. De forma contrária, a menor variação da circularidade ocorreu para a projeção no maior eixo, indicando que as dimensões características “*b*” e “*c*” variaram numa proporção mais

aproximada em relação ao teor de água. Diminuições das magnitudes dessas propriedades com redução do teor de água também foi relatada durante a secagem de café (MAGALHÃES et al., 2000; CORRÊA, et al., 2002), pinhão-manso (SIQUEIRA et al., 2012b), mamona (GONELI et al., 2011) e noz de *Areca catechu* (KALEEMULLAH & GUNASEKAR, 2002).

Corrêa et al. (2002) compararam a variação das dimensões características principais e da forma dos frutos de *C. canephora* e *C. arabica* e verificaram que entre as duas espécies de café, a primeira sofreu menores alterações na sua geometria ao longo do processo de secagem, e associaram essa observação à menor quantidade de mucilagem nos seus frutos.

Para a faixa de teor de água em que se observaram variações da esfericidade e das circularidades, foram ajustadas equações polinomiais de primeiro grau, que descreveram significativamente (p -valor < 0,0001) a dependência entre essas variáveis apresentando coeficientes de determinação satisfatórios principalmente para a esfericidade e para as circularidades C_1 e C_2 (Tabela 2.2). Analisando os coeficientes angulares dos modelos apresentados na Tabela 2.2, nota-se que as variações dos fatores de forma foram maiores para C_2 , seguida de C_1 , ϕ e de C_3 .

Tabela 2.2 – Equações ajustadas aos valores observados de esfericidade e circularidades dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água

Fator de forma	Modelo	R ² (%)	
Esfericidade (ϕ)	$\hat{\phi} = 0,0851^{**}U + 0,7919$ ($0,55 \leq U \leq 1,55$) $\hat{\phi} = 0,84$ ($0,15 \leq U \leq 0,55$)	97,85	(2.15)
Circularidade (C_1)	$\hat{C}_1 = 0,1088^{**}U + 0,7915$ ($0,55 \leq U \leq 1,55$) $\hat{C}_1 = 0,85$ ($0,15 \leq U \leq 0,55$)	98,08	(2.16)
Circularidade (C_2)	$\hat{C}_2 = 0,1268^{**}U + 0,6227$ ($0,55 \leq U \leq 1,55$) $\hat{C}_2 = 0,70$ ($0,15 \leq U \leq 0,55$)	96,21	(2.17)
Circularidade (C_3)	$\hat{C}_3 = 0,0551^{**}U + 0,7746$ ($0,68 \leq U \leq 1,55$) $\hat{C}_3 = 0,82$ ($0,15 \leq U \leq 0,68$)	86,00	(2.18)

** significativo pelo teste “t” (p -valor < 0,0001)

Os valores observados e estimados da área superficial e do volume para os frutos de *C. canephora* com diferentes teores de água estão apresentados na Figura 2.11.

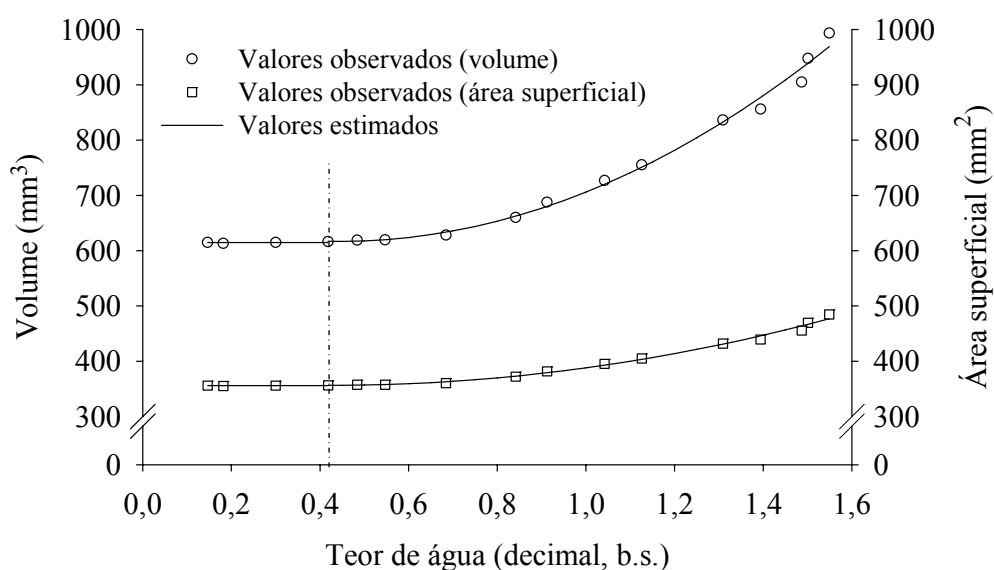


Figura 2.11. Valores observados e estimados da área superficial e do volume dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

Verifica-se, pela Figura 2.11, que a área superficial e o volume apresentaram um decaimento quadrático e significativo em relação ao teor de água, tendendo à estabilidade, reflexo da tendência apresentada pelas dimensões características, à medida que o produto tornou-se mais seco. O volume variou de 993,3 a 614,61 mm³ enquanto a área superficial variou de 484,6 a 355,8 mm² para a faixa de teor de água entre 1,55 e 0,15 (b.s.). Tanto a área superficial quanto o volume se mantiveram constantes para teores de água menores que 0,42 (b.s.). Devido ao comportamento apresentado, propôs-se um modelo bissegmentado (Tabela 2.3), composto de um segmento constante, seguido por um quadrático. A equação proposta se ajustou bem aos dados experimentais, tendo elevados valores para o coeficiente de determinação e significância de todos os parâmetros (p -valor < 0,0001, teste “t”).

Reduções no volume e na área superficial de produtos agrícolas durante a secagem são frequentemente relatadas para a maioria dos produtos agrícolas como sementes de coentro (COŞKUNER & KARABABA, 2007) e pinhão-mansô (SIQUEIRA et al., 2012b).

Apesar do volume e da área superficial serem dependentes basicamente das dimensões características principais do produto analisado, observa-se que ocorreu

uma variação desproporcional dessas características durante a secagem: de 38,1 % para o volume e de 26,6 % para a área superficial. Resultados semelhantes a este foram observados por Afonso Júnior et al. (2003), avaliando a secagem de diferentes espécies de *C. arabica* e de uma variedade de *C. canephora*. Essa desproporcionalidade observada em função dessas propriedades físicas é o que explica a variação da relação superfície-volume (*RSV*) dos frutos de *C. canephora* durante o processo de secagem (Figura 2.12).

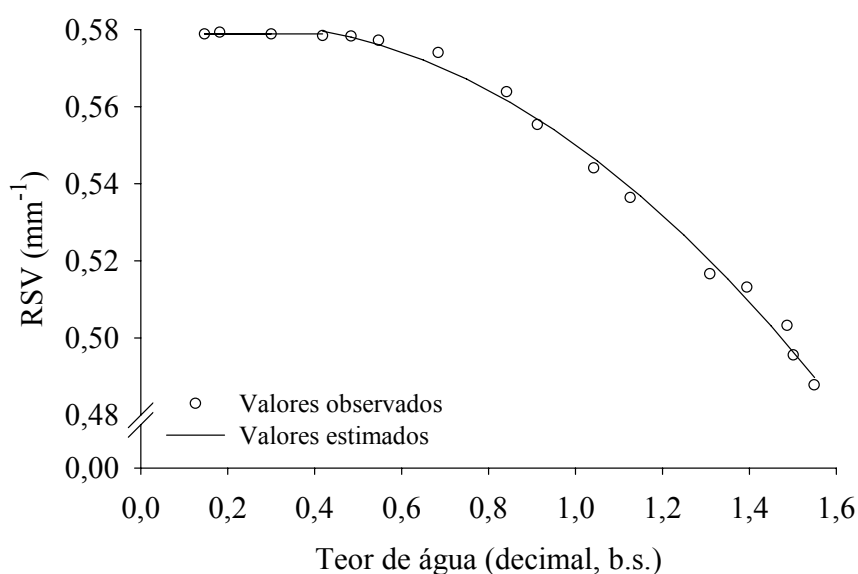


Figura 2.12. Valores observados e estimados da relação superfície-volume dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água.

A relação superfície-volume aumentou com a redução do teor de água apresentando o valor mínimo de 0,49 para o teor de água de 1,55 (b.s.) e máximo de 0,58 para teores de água menores que 0,42 (b.s.). Resultados semelhantes foram observados por Oliveira et al. (2011) e por Siqueira et al. (2012b), avaliando a secagem de frutos de *C. arabica* e sementes de pinhão-mansão, respectivamente.

Assim como ocorreu para o volume e para a área superficial, a dependência dessa variável ao teor de água também foi descrita satisfatoriamente por um modelo composto por um segmento constante e outro quadrático, que teve elevado coeficiente de determinação e significância (*p*-valor < 0,0001, pelo teste “*t*”) para todos os seus parâmetros (Tabela 2.3).

A avaliação dessa propriedade é muito importante para os estudos de secagem. De modo geral, quanto maior a relação superfície volume de um produto, mais facilitadas são as transferências de calor e massa.

Tabela 2.3 – Equações ajustadas aos valores observados do volume, da área e da relação superfície-volume (*RSV*) dos frutos de *C. canephora* em função do teor de água

Fator de forma	Modelo	R ² (%)
Volume (<i>V</i>)	$\hat{V} = 288,51^{**} U^2 - 256,32 U + 673,65 (0,42 \leq U \leq 1,55)$ $V = 614,61 (0,15 \leq U \leq 0,42)$	99,11 (2.19)
Área superficial (<i>A</i>)	$\hat{A} = 94,658^{**} U^2 - 79,739 U + 373,11 (0,42 \leq U \leq 1,55)$ $A = 355,79 (0,15 \leq U \leq 0,42)$	99,17 (2.20)
<i>RSV</i>	$R\hat{S}V = -0,05231^{**} U^2 + 0,023585 U + 0,5789 (0,42 \leq U \leq 1,55)$ $RSV = 0,5789 (0,15 \leq U \leq 0,42)$	99,34 (2.21)

** significativo pelo teste “t” (*p*-valor < 0,0001)

2.3.2 Modelagem da contração volumétrica

A modelagem da contração volumétrica foi realizada apenas para a faixa de teor de água em que se observou variação no volume dos frutos e da massa de frutos de *C. canephora*. A contração aparente dos frutos foi maior que a unitária, mas ambas, aparentemente, não variaram com a temperatura. A variação volumétrica média dos frutos foi de 38 %, enquanto que da massa de frutos foi de 44 %. O volume atingiu a estabilidade para teores de água entre 0,2 e 0,4 (b.s.) e de 0,17 a 0,34 (b.s.) para a contração volumétrica unitária e aparente (da massa de frutos), respectivamente.

Avaliando, de modo geral, as reduções volumétricas ocorridas assim como as alterações nos fatores de forma com a redução do teor de água, verifica-se que ocorrem mudanças consideráveis nos frutos de *C. canephora*, que não devem ser negligenciadas nos estudos referentes à transferência de calor e massa que ocorrem durante a secagem.

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam os coeficientes dos modelos ajustados aos dados observados do índice de contração volumétrica unitária e aparente dos frutos de *C. canephora*, para as diferentes temperaturas utilizadas, com seus respectivos

valores do coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão da estimativa (P), erro médio relativo (SE) e distribuição residual (DR). Entre os polinômios testados, o de menor grau e que melhor representou a variável estudada em função do teor de água foi o cúbico.

Tabela 2.4. Coeficientes de ajuste e índices estatísticos da modelagem da contração volumétrica unitária dos frutos de *C. canephora*, para diferentes temperaturas do ar de secagem

	Modelo	Parâmetros			Distribuição Residual	P (%)	SE	R ² (%)	
		a	b	c					
Temperatura (°C)	40	Bala e Woods	0,41980	-2,1716	-	Aleatória	1,283	0,015	98,93
		Corrêa	1,93531	-0,19596	-	Aleatória	1,295	0,013	99,20
		Exponencial	0,47863	0,44068	-	Tendenciosa	3,443	0,031	95,34
		Lang e Sokhansanj	0,93185	-0,32154	-	Tendenciosa	4,238	0,039	92,53
		Rahman	-0,4049	-	-	Tendenciosa	6,694	0,056	92,87
		Polinomial	-0,86385	0,73371	-0,24085	Aleatória	1,181	0,014	99,16
	50	Bala e Woods	0,41149	-1,6518	-	Aleatória	0,552	0,006	99,76
		Corrêa	1,78397	-0,14876	-	Aleatória	1,581	0,015	99,57
		Exponencial	0,51514	0,36774	-	Tendenciosa	0,771	0,008	94,18
		Lang e Sokhansanj	0,93323	-0,26993	-	Tendenciosa	2,823	0,028	90,70
		Rahman	-0,3494	-	-	Tendenciosa	3,550	0,036	79,93
		Polinomial	-0,8004	0,5550	-0,12813	Aleatória	5,656	0,006	99,85
	60	Bala e Woods	0,41339	-1,69042	-	Tendenciosa	0,881	0,008	99,57
		Corrêa	1,80313	-0,17280	-	Tendenciosa	1,135	0,010	99,34
		Exponencial	0,53086	0,38133	-	Tendenciosa	3,090	3,090	93,86
		Lang e Sokhansanj	0,93999	-0,27971	-	Tendenciosa	3,929	0,040	90,14
		Rahman	-0,3527	-	-	Tendenciosa	5,804	0,053	80,70
		Polinomial	-0,61151	0,28258	-0,01540	Aleatória	0,173	0,173	99,98

Tabela 2.5. Coeficientes de ajuste e índices estatísticos da modelagem da contração volumétrica aparente dos frutos de *C. canephora*, para diferentes temperaturas do ar de secagem

	Modelo	Parâmetros			Distribuição Residual	P (%)	SE	R ² (%)
		a	b	c				
40	Bala e Woods	1,48934	-0,29629	-	Tendenciosa	2,049	0,019	98,57
	Corrêa	1,92350	-0,21041	-	Tendenciosa	4,659	0,041	93,30
	Exponencial	0,46561	0,50936	-	Tendenciosa	1,711	0,015	99,04
	Lang e Sokhansanj	1,0021	-0,38660	-	Tendenciosa	2,557	0,022	98,14
	Rahman	-0,38417	-	-	Tendenciosa	2,539	0,015	98,37
	Polinomial	-0,23638	-0,48847	0,32716	Aleatória	0,807	0,008	99,80
50	Bala e Woods	0,82467	-0,55231	-	Tendenciosa	1,850	0,017	99,01
	Corrêa	1,90080	-0,18110	-	Tendenciosa	4,643	0,040	94,35
	Exponencial	0,48602	0,43678	-	Tendenciosa	1,983	0,017	98,99
	Lang e Sokhansanj	0,98331	-0,31825	-	Tendenciosa	3,453	0,028	97,14
	Rahman	-0,33394	-	-	Tendenciosa	3,546	0,029	96,80
	Polinomial	-0,30141	-0,23066	0,15920	Aleatória	0,612	0,006	99,89
60	Bala e Woods	0,66735	-0,74544	-	Aleatória	1,380	0,012	99,41
	Corrêa	1,88559	-0,17238	-	Tendenciosa	3,933	0,034	95,54
	Exponencial	0,49244	0,41433	-	Tendenciosa	2,293	2,293	98,66
	Lang e Sokhansanj	0,96691	-0,29704	-	Tendenciosa	3,854	0,031	96,23
	Rahman	-0,32793	-	-	Tendenciosa	4,461	0,009	94,64
	Polinomial	-0,40598	-0,02806	0,06891	Aleatória	0,633	0,633	99,81

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 2.4 e 2.5, verifica-se que, tanto na avaliação da contração volumétrica unitária quanto na da aparente dos frutos de *C. canephora* e para as três temperaturas analisadas, o modelo polinomial foi o que teve os menores índices relativos ao erro de estimativa (P e SE). Além disso, esse modelo foi o que teve as maiores magnitudes do coeficiente de determinação ($R^2 > 99,0\%$) e por se tratar de um polinômio, esse índice pode ser usado como critério de avaliação do modelo, confirmando assim seu excelente ajuste.

Apenas avaliações de erro não são suficientes para recomendação de modelos em trabalhos de modelagem. Desta forma avaliando a distribuição dos resíduos, nota-se que apenas o modelo Polinomial teve distribuição aleatória para todas as condições analisadas, sendo o modelo recomendado para descrição da contração volumétrica unitária e aparente dos frutos de *C. canephora*.

A Figura 2.13 apresenta exemplos de distribuição dos resíduos observados nesse trabalho, sendo uma distribuição aleatória (A) e uma tendenciosa (B), para o modelo Polinomial utilizado e o modelo Corrêa, respectivamente, no ajustamento aos dados da contração aparente na temperatura de 50 °C.

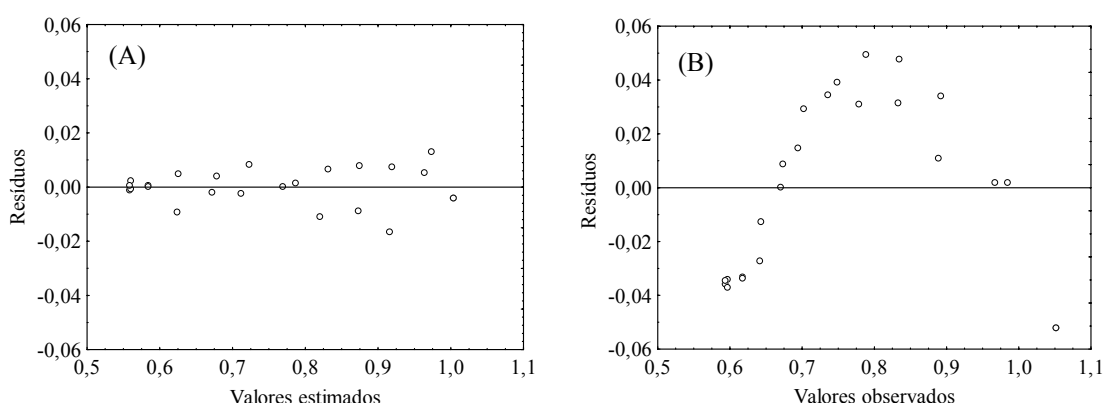


Figura 2.13. Exemplos de distribuição de resíduos aleatória (A) e tendenciosa (B) referente à modelagem da contração volumétrica aparente dos frutos de *C. canephora*.

Expressões polinomiais são frequentemente descritas como viáveis para descrição da variação volumétrica dos produtos agrícolas durante a secagem como: polinômio linear para fatias de batata (YADOLLAHINIA & JAHANGIRI, 2009), quadrático para frutos de mamona (GONELI et al., 2011) e pinhão-manso (SIQUEIRA et al., 2012a), cúbica para pedaços cilíndricos de abóbora (MAYOR et al., 2011), entre outros.

Ainda de acordo com as Tabelas 2.4 e 2.5, verifica-se que existe dependência linear dos coeficientes ajustados do modelo recomendado com a temperatura de secagem (T_s). Desta forma, o polinômio proposto pode ser descrito com seus coeficientes em função da temperatura de secagem, Equações 2.22 e 2.23 (Tabela 2.6), possibilitando estimar a variação volumétrica para temperaturas intermediárias àquelas utilizadas nesse trabalho.

Tabela 2.6 – Equações para descrição da variação volumétrica unitária e da massa de frutos de *C. canephora* com seus parâmetros descritos em função da temperatura.

Contração	Modelo
Unitária	$\psi = 1 + (-0,00848^{**} T_s + 0,11915)U + (0,02302^{**} T_s - 1,42174)U^2 + (-0,01291^* T_s + 0,84133)U^3$ (2.22)
Aparente	$\psi = 1 + (0,01262^{**} T_s - 1,389453)U + (-0,02256^{**} T_s + 1,65160)U^2 + (0,01127^{**} T_s - 0,69176)U^3$ (2.23)

Significância da regressão pelo teste “F”: (*) p -valor < 0,08; (**) p -valor < 0,05

A Figura 2.14, apresenta os valores observados e os estimados pelo modelo polinomial com seus coeficientes em função da temperatura para a descrição da variação volumétrica unitária e aparente dos frutos de *C. canephora*. Percebe-se uma correspondência satisfatória entre os valores principalmente para a contração aparente, indicando que esse modelo pode ser usado para estimar valores intermediários àqueles observados nesse trabalho.

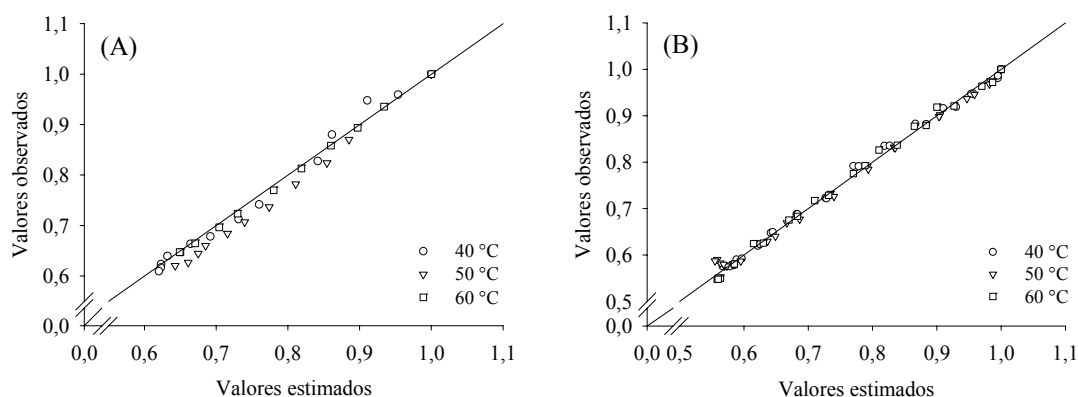


Figura 2.14. Correspondência dos valores da contração volumétrica unitária (A) e aparente (B) dos frutos de *C. canephora* observados e estimados pelo modelo polinomial com seus coeficientes em função da temperatura.

2.4 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos acerca da avaliação das características físicas dos frutos de *C. canephora* ao longo da secagem, conclui-se que:

→ O teor de água tem influência sobre as propriedades gravimétricas, os fatores de forma, a porosidade e o ângulo de repouso, com redução dos seus índices durante a secagem;

→ Menores teores de água implicam na redução das dimensões características (comprimento, largura e espessura) e diâmetro geométrico, tendendo a estabilizarem-se na faixa de teores de água entre 0,42 e 0,68 (b.s.). As reduções são maiores para menores dimensões;

→ Os fatores de forma, com exceção da relação superfície-volume, reduzem com o teor de água. Estes fatores tendem à estabilidade à semelhança do que se observa para as reduções das dimensões características principais;

→ A contração volumétrica aparente dos frutos é maior que a unitária, mas ambas não variaram com a temperatura do ar de secagem;

→ Um polinômio de terceiro grau é o modelo que melhor se ajusta aos dados observados experimentalmente do índice de contração volumétrica unitária e aparente em relação ao teor de água, sendo o modelo recomendado para descrição desse fenômeno; e

→ O polinômio recomendado pode ser utilizado com seus coeficientes em função da temperatura para descrição da contração volumétrica na faixa de temperatura de secagem entre 40 e 60 °C.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P. C. **Aspectos físicos, fisiológicos e da qualidade do café em função da secagem e do armazenamento**. 2001. 373 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; ANDRADE, E. T. Análise da variação das propriedades físicas e contração volumétrica dos grãos de milheto (*Pennisetum glaucum*) durante o processo de dessorção. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 25 (1), p. 15-21, 2000.

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Secagem, armazenamento e qualidade fisiológica de sementes do cafeeiro. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café, (9), p. 67-82, 2006.

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORREA, P. C.; PINTO, F. A. C.; SAMPAIO, C. P. Shrinkage evaluation of five different varieties of coffee berries during the drying process. **Biosystems Engineering**, v. 86 (4), 481-485, 2003.

AL-MAHASNEH, M.; RABABAH, T. M.; Effect of moisture content on some physical properties of green wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 79 (4), 1467-1473, 2007.

AVIARA, N. A.; POWER, P. P.; ABBAS, T. Moisture-dependent physical properties of *Moringa oleifera* seed relevant in bulk handling and mechanical processing. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 4296-104, 2013.

BALA, B. K.; WOODS, J. L. Simulation of deep bed malt drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 30 (3), p. 235-244, 1984.

BAUMLER, E.; CUNIBERTI, A.; NOLASCO, S. M.; RICCOBENE, I. C. Moisture dependent physical and compression properties of safflower seed. **Journal of Food Engineering**, v. 72 (2), p. 134-140, 2006.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análises de sementes**. Brasília, 2009, 399 p.

CAMPOS, S. C. **Uso da morfometria celular na análise da qualidade de grãos de café nas etapas do processamento via úmida e durante o armazenamento**. Viçosa, 2009. 90 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

CARMO, J. E. F.; LIMA, A. G. B. Drying of lentils including shrinkage: a numerical simulation. **In: Proceeding of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)**. São Paulo. Brazil, 2004, p. 510-517.

CHANDRASEKAR, V.; VISWANATHAN, R. Physical and thermal properties of coffee. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 73 (3), p. 227-234, 1999.

CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; QUEIROZ, D. M.; SAMPAIO, C. P.; CARDOSO, J. B. Variação das dimensões características e da forma dos frutos de café durante o processo de secagem, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6 (3), p. 466-470, 2002.

CORRÊA, P. C.; RIBEIRO, D. M.; RESENDE, O.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; GONELI, A. L. Mathematical modelling for representation of coffee berry volumetric shrinkage. **In: Proceeding of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)**. São Paulo. Brazil, 2004. v. A, p. 742-747.

COŞKUNER, Y.; KARABABA, E. Physical properties of coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 80 (2), p. 408 - 416, 2007.

COUTO, S. M.; MAGALHÃES, A. C.; QUEIROZ, D. M.; BASTOS, I. T. Parâmetros relevantes na determinação da velocidade terminal de frutos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, (1), p. 141-148, 2003.

- ERSOY, O. Surface area and volume measurements of volcanic ash particles by SEM stereoscopic imaging. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 190 (3-4), p. 290-296, 2010.
- FIGUEIREDO, A. K.; BAÜMLER, E.; RICCOBENE, I. C.; NOLASCO, S. M. Moisture-dependent engineering properties of sunflower seeds with different structural characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 102 (1), p. 58-65, 2011.
- FORTES, M.; OKOS, M. R. Changes physical properties of corn during drying. **Transaction of ASAE**, St. Joseph, v. 23 (4), p. 1004-1008, 1980.
- GARNAYAK, D. K.; PRADHANA, R. C.; NAIKA, S. N.; BHATNAGARB, N. Moisture-dependent physical properties of jatropha seed (*Jatropha curcas* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 27 (1), p. 123-129, 2008.
- GONELI, A. L. D. ; CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; OLIVEIRA, G. H. H. ; SANTOS, E. S. Propriedades físicas dos frutos de mamona durante a secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 33, p. 148-155, 2008.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; MAGALHÃES, F. E. A.; BAPTESTINI, F. M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a Secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33 (1), p. 1-8, 2011.
- GUPTA, R. K.; DAS, S. K. Physical Properties of Sunflower seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 66 (1), p. 1 - 8, 1997.
- KALEEMULLAH, S.; GUNASEKAR, J. J. Moisture-dependent physical properties of arecanut kernels. **Biosystems Engineering**, v. 82 (3), p. 331-338, 2002.
- KARABABA, E. Physical properties of popcorn kernels. **Journal of Food Engineering**, v. 72 (1), p. 100-107, 2006.
- KROKIDA, M. K.; MAROULIS. Z. B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, v. 15 (10), p. 2441-2458, 1997.
- KROSS, R. K., MATA, M. E. R. M C., DUARTE, M. E. M. Shrinkage effect during the drying process of fresh pretreated tomatoes (*Lycopersicon esculentum* L.) **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 4 (2), p. 187-194, 2002.
- LANG, W.; SOKHANSANJ, S. Bulk volume shrinkage during drying of wheat and canola. **Journal of Food Process Engineering**, v.16 (4), p. 305-314, 1993.
- LANG, W.; SOKHANSANJ, S.; ROHANI, S. Dynamic shrinkage and variable parameters in Bakker-Arkema's mathematical simulation of wheat and canola drying. **Drying Technology**, v.12 (7), p. 1687-1708, 1994.
- LORESTANI, A. N.; GHARI, M. Mass modeling of fava bean (*Vicia faba* L.) with some physical characteristics. **Scientia Horticulturae**, v. 133 (6), p. 6-9, 2012.
- MAGALHÃES, A. C.; COUTO, S. M.; QUEIROZ, D. M.; ANDRADE, E. T. Dimensões principais, massa e volume unitários, esfericidade e ângulo de repouso de frutos de café. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 2 (2), p. 39-56, 2000.
- MAYOR, L.; MOREIRA, R.; SERENO, A. M.; Shrinkage, density, porosity and shape changes during dehydration of pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 103 (1), p. 29-37, 2011.

- MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 61 (3), p. 373-386, 2004.
- MELE, D.; DELLINO, P.; SULPIZIO, R.; BRAIA, G. A systematic investigation on the aerodynamics of ash particles. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 203 (1-2), p. 1-11, 2011.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- MWITHIGA, G.; SIFUNA, M. M. Effect of moisture content on the physical properties of three varieties of sorghum seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 75 (4), p. 480-486, 2006.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; CAMPOS, S. C. Modeling of the shrinkage kinetics of coffee berries during drying. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33 (3), p. 423-428, 2011.
- PRADHAN, R. C.; NAIK, S. N.; BHATNAGAR, N.; VIJAY, V. K. Moisture-dependent physical properties of jatropha fruit. **Industrial Crops and Products**, v. 29 (2-3), p. 341-347, 2009.
- RAHMAN, S. **Physical Properties of Foods**. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC, 1995. 500 p.
- RAMOS, I. N.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Integrated approach on solar drying, pilot convective drying and microstructural changes. **Journal of Food Engineering**, v. 67 (1-2), p. 195-203, 2005.
- RAMOS, I. N.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Structural changes during air drying of fruits and vegetables. **Food Science and Technology International**, v. 9 (3), p. 201-206, 2003.
- RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 23 (1), p. 91-105, 1994.
- RIBEIRO, D. M.; CORRÊA, P. C.; RODRIGUES, D. H.; GONELI, A. L. D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 (3), p. 611-617, 2005.
- RIBEIRO, R. C. M. S.; BORÉM, F. M.; CORRÊA, P. C.; RIBEIRO, D. M.; RESENDE, O. Porosidade e massa específica de cinco variedades de café cereja descascado. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café (3), p. 54-61, 2001.
- SELMAR, D.; BYTOF, G.; KNOPP, S. The storage of green coffee (*Coffea arabica*): decrease of viability and changes of potential aroma precursors. **Annals of Botany**, v. 101 (1), p. 31-38, 2008.
- SILVA, F. S.; CORRÊA, P. C.; CALIL JÚNIOR, C.; GOMES, F. C. Ângulo de repouso, atrito interno e efetivo dos grãos de café com pergaminho. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 8 (1), p. 17-23, 2006.
- SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Determination of the volumetric shrinkage in jatropha seeds during drying. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 34 (3), p. 231-238, 2012a.

- SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; Soares, F. A .L. Forma e tamanho dos frutos de pinhão-mansão durante a secagem em cinco condições de ar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16 (8), p. 864-870, 2012b.
- SOKHANSANJ, S.; LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 63 (2), p. 129-136, 1996.
- SOLOMON, W. K.; ZEWDU, A. D. Moisture-dependent physical properties of niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) seed. **Industrial Crops and Products**, v. 29 (1), p. 165-170, 2009.
- TOWNER, G.D. The tensile stress generated in clay through drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 37 (4), p. 279-289, 1987.
- VIEIRA, G.; SILVA, J. N.; VILELA, E. R.; SILVA, J. S. Avaliação da qualidade de café beneficiado armazenado em silo sem e com aeração e em sacos de juta. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 3 (1), p. 75-90, 2001.
- YADOLLAHINIA, A.; JAHANGIRI, M. Shrinkage of potato slice during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 94 (1), p. 52-58, 2009.
- YALÇIN, I. Physical properties of cowpea (*Vigna sinensis* L.) seed. **Journal of Food Engineering**, v. 79 (1), p. 57-62, 2007.
- ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; KOURIS, D. M. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. **Drying Technology**, v. 12 (7), p. 1653-1666, 1994.
- ZAREIFOROUGH, H.; KOMARIZADEH, M. H.; ALIZADEH, M. R. Effect of moisture content on some physical properties of paddy grains. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 1(3), p. 132-139, 2009.

CAPÍTULO 3

Modelagem matemática e determinação de índices termodinâmicos para a secagem de frutos de *Coffea canephora*

3.1 INTRODUÇÃO

Há alguns anos o café deixou de ser a principal atividade agrícola e econômica do Brasil devido, principalmente, à diversificação das atividades agropecuárias no País. Apesar disso, o Brasil ainda é o maior produtor e exportador, além de ser um dos maiores consumidores mundiais de café. Do total de café produzido no Brasil, o *C. canephora* responde por aproximadamente 25 %, e apesar de já serem conhecidas técnicas utilizadas para a produção desse grão, elas ainda são incipientes, ou, na maioria das vezes, inexistentes, as informações acerca de operações pós-colheita e suas interações com os aspectos qualitativos dos grãos para essa espécie, como ocorre para o *Coffea arabica*.

Para a consolidação do sucesso econômico e dar sustentabilidade às atividades cafeeiras, é fundamental, a descrição de um modelo tecnológico de produção, ações pontuais que contemplem a melhoria da qualidade do produto. Segundo Afonso Júnior et al. (2004), para a produção de café com qualidade

superior, problemas relacionados com as operações unitárias de secagem, armazenamento e beneficiamento devem ser sanados, obtendo-se, como consequência, melhores resultados econômicos e um produto diferenciado, tanto na competição das *commodities* como nos nichos especializados de consumo. Para isso, são necessários cuidados no manejo e a adoção de recomendações e orientações tecnológicas na fase de colheita e processamento do café pelos produtores.

Para a maioria das culturas, os grãos são colhidos com elevado teor de água. Pelo fato do café ser colhido e processado como fruto, e ter o seu teor de água ainda mais elevado, exige que o mesmo seja submetido rapidamente a um processo de secagem. Além disso, a secagem do café é comparativamente mais difícil de ser executada do que a de outros produtos, em virtude do elevado teor de água e da desuniformidade de maturação dos frutos no momento da colheita.

A qualidade final dos produtos agrícolas pode ser afetada pela secagem e por vários outros fatores como espécie, cultivar, estágio de maturação, nível de processamento, método de secagem, condições psicrométricas e vazão do ar de secagem, entre outros. Tradicionalmente, no Brasil, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de analisar a influência desses fatores sobre a secagem, bem como seus efeitos sobre os aspectos qualitativos dos grãos de *C. arabica* (SILVA et al., 1998; BATISTA & CHALFOUN, 2007; SILVA, 2003; KNOPP et al., 2006; CORADI et al., 2008; BORÉM et al., 2008; RODRIGUES, 2009; CAMPOS, 2010), sendo raros os trabalhos para o *C. canephora* e suas particularidades, quando comparados ao *C. arabica* (RESENDE et al., 2007; RESENDE et al., 2009; SARAIVA et al., 2010; STURM et al., 2010; RESENDE et al., 2011)

A diminuição da quantidade de água pela secagem deve ser conduzida com a finalidade de serem reduzidas a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem no produto logo após a colheita e durante o armazenamento. Um processo de secagem eficiente reduz o teor de água do produto e aumenta o seu potencial de conservação durante a fase de pós-colheita, preservando as suas características físicas e as propriedades tecnológicas, atribuindo-lhe um valor comercial diferenciado (REINATO, 2006). Esta etapa tem considerável importância por permitir a manutenção das características do produto durante o armazenamento, eliminando, os riscos de desenvolvimento de fungos e bactérias, fermentação e

oxidação. Porém, se não for bem conduzida, a secagem pode acarretar perda da qualidade pelas alterações físicas, químicas e sensoriais que provoca.

A secagem é um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, no qual o calor é transferido para o produto e a água é transportada, basicamente, por convecção. Na secagem convectiva, a resistência à transferência do calor e da massa está na camada limite, e a sua magnitude é dependente da velocidade do ar, ou, de modo geral, do número de Reynolds. A resistência à transferência de calor e massa nos materiais que estão sendo secos é grande e fortemente afetada pela cinética de evaporação da água (NOWAK & LEWICKI, 2004).

A simulação e as informações teóricas relacionadas com as variações fisiológicas, químicas e físicas observadas em cada produto, durante a remoção de água, são muito importantes para o estudo de sistemas de secagem, desenvolvimento e otimização de equipamentos, visando a sua viabilidade comercial.

No estudo dos sistemas de secagem, do desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos, do dimensionamento, otimização e determinação da viabilidade da aplicação comercial, são de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas relacionadas com as variações observadas em cada produto durante a remoção de água. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que represente, satisfatoriamente, a perda de água do produto durante o processo (BERBERT et al., 1995).

Na literatura especializada, vários modelos têm sido propostos para analisar e simular o processo de secagem de produtos higroscópicos. Nos processos possíveis de serem modelados, como, por exemplo, a secagem, podem ser utilizados três tipos de modelos: os modelos de fundamentos teóricos os empíricos e os semiteóricos. Os primeiros baseados em leis e teorias físicas, normalmente são complexos e envolvem muitas funções e parâmetros, não sendo convenientes para práticas computacionais na maioria das situações (MASKAN, 2002). Já os modelos empíricos, apesar de não terem fundamentação teórica, são mais simples e de fácil aplicação. O método empírico é um método de abordagem com base em dados experimentais, na análise dimensional e na análise estatística. Existem ainda alguns modelos chamados de semiteóricos, que são simplificações e, ou ajustes dos modelos teóricos,

principalmente advindos da teoria da difusão líquida com base na lei de Fick e na teoria de resfriamento de Newton.

Dependendo do material que se está secando, a água pode movimentar no seu interior, por diferentes mecanismos. 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).

Para que ocorra a difusão de água em grãos durante a secagem é necessário, basicamente, que exista uma força motriz, ou seja, um gradiente de concentração de água entre a superfície e o interior do produto.

Para o cálculo teórico do coeficiente de difusão de diversos produtos agrícolas, muitos 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. O coeficiente de difusão pode ser usado quando o produto é considerado um material homogêneo (IGUAZ et al., 2003). O coeficiente de difusão determinado é considerado efetivo ou aparente porque os modelos baseados na segunda Lei de Fick não são rigorosamente representativos dos diversos mecanismos que prevalecem no transporte de água em produtos agrícolas (ROCA et al., 2008).

A diversidade da composição química e a estrutura física dos produtos contribuem para a complexidade do mecanismo da difusão. Desta forma, os dados disponíveis na literatura tem elevada variação nos seus valores, não só pela complexidade dos produtos, como, também, pelos diferentes métodos de estimação, tipo de material, teor de água inicial e final, processo de secagem e metodologia utilizada para a sua obtenção (ZOGZAS et al., 1996). Além disso, fatores como temperatura elevada do ar de secagem, ação de tensões internas, características genotípicas do produto e danificação física devido ao seu processamento podem influenciar o processo difusivo.

Outro fator importante de ser analisado é o quantitativo energético envolvido durante o processo de secagem que pode ser avaliado por parâmetros termodinâmicos. 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 a medida da variação de energia que ocorre quando da interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção (MCMINN et al., 2005), enquanto a entropia indica a quantidade de energia perdida pela irreversibilidade do processo.

A energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto pela água, fornecendo um critério de avaliação da dessorção da água. Para valores negativos de energia livre de Gibbs, 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 representam a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa quantidade pode ser considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de dessorção ou de adsorção. O equilíbrio será alcançado quando o gradiente de energia livre de Gibbs for zero (NAYAK & PANDEY, 2000).

Diante do apresentado, e ressaltando a importância de se realizar estudos teóricos sobre a secagem de produtos agrícolas, buscou-se com este trabalho estimar e modelar as curvas de secagem, bem como determinar o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas para os frutos de *C. canephora* para diferentes temperaturas do ar de secagem.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Obtenção e manuseio das amostras

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório de Energia e Pós-Colheita pertencente ao Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso, *campus* Sinop, Sinop (MT).

Foram utilizados frutos de *C. canephora* da variedade robusta advindos de uma plantação comercial da cidade de Nova Santa Helena (MT), colhidos manualmente com um teor de água de aproximadamente 1,7 (b.s.). Dos frutos colhidos, foram separados os verdes, verdoengos e boias, além das matérias estranhas e impurezas, de modo que os frutos utilizados nesse trabalho fossem apenas os maduros (cerejas).

O teor de água do produto foi determinado pelo método gravimétrico, utilizando uma estufa com circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 h em quatro amostras de 40 g (BRASIL, 2009 com adaptações).

3.2.2 Determinação e modelagem das curvas de secagem

Os frutos de *C. canephora* foram submetidos à secagem em uma estufa com circulação forçada de ar regulada nas temperaturas de 40, 50 e 60 ± 1 °C até um teor de água final médio de 0,11 (b.s.). Para cada temperatura, foram utilizadas 3 amostras (testes) com massa de 1,2 kg, dispostas em bandejas de chapa galvanizada e perfurada ($\varnothing = 2,5$ mm), com dimensões médias de $320 \times 260 \times 50$ mm. A altura da camada de frutos de *C. canephora* ao serem dispostos nessas bandejas foi de, aproximadamente, 2 cm.

Após o início da secagem, a massa das amostras foi medida periodicamente, utilizando uma balança analítica com resolução de 0,01 g. O acompanhamento da secagem foi feito por diferença de massa, conhecendo o teor inicial de água, até que o produto atingisse o teor de água desejado.

Aos dados observados da secagem dos frutos de *C. canephora*, foram ajustados diferentes modelos matemáticos tradicionalmente utilizados por vários pesquisadores para prever o fenômeno da secagem de produtos agrícolas (MIDILLI et al., 2002; ERTEKIN & YALDIZ, 2004; MOHAPATRA & RAO, 2005; ROBERTS et al., 2008; KALETA & GÓRNICKI, 2010; CORRÊA, et al., 2011; FLORES et al., 2012). Depois de uma avaliação preliminar, foram selecionados os modelos apresentados na Tabela 3.1 para descrição da cinética de secagem dos frutos de *C. canephora*.

Tabela 3.1 - Modelos matemáticos utilizados para estimar as curvas de secagem de produtos agrícolas

Descrição do Modelo	Modelo	
Page	$RU = \exp(-k t^n)$	(3.1)
Aproximação da Difusão	$RU = d \exp(-k t) + (1-d) \exp(-k f t)$	(3.2)
Exponencial de Dois Termos	$RU = d \exp(-k t) + (1-d) \exp(-k f t)$	(3.3)
Verma	$RU = d \exp(-k t) + (1-d) \exp(-g t)$	(3.4)
Midilli	$RU = d \exp(-k t^n) + f t$	(3.5)
Logaritimo	$RU = d \exp(-k t) + f$	(3.6)
Henderson e Pabis	$RU = d \exp(-k t)$	(3.7)
Dois termos	$RU = d \exp(-k t) + f \exp(-g t)$	(3.8)

em que:

RU : razão de umidade, adimensional;

t : tempo de secagem, min;

k : constante de secagem, min^{-1} ; e

d, f, g e n : coeficientes de ajuste dos modelos.

A razão de umidade do produto durante a secagem, para as diferentes temperaturas do ar foi determinada por meio da Equação 3.9.

$$RU = \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} \quad (3.9)$$

em que:

U_t : teor de água do produto num dado instante de tempo, % (b.s.);

U_e : teor de água do produto em equilíbrio, % (b.s.); e

U_0 : teor inicial de água do produto, % (b.s.).

O teor de água de equilíbrio foi obtido a partir do modelo Sigma-Copace com seus coeficientes ajustados para o processo de dessorção, de acordo com a Equação 3.10.

$$U_e = \exp\{0,54123 - (0,008976T) + [1,16302 \exp(UR)]\} \quad (3.10)$$

em que:

T : temperatura do ar, °C; e

UR : umidade relativa do ar expressa em decimal, adimensional.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, foi feita análise de regressão não-linear pelo método Gauss Newton. O grau de ajuste do modelo foi avaliado por meio das magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE) e do erro médio relativo (P), sendo que, de modo geral, quanto menores forem as magnitudes desses índices, melhor o ajuste do modelo aos dados observados. Foram considerados de ajuste satisfatório aqueles modelos que tiveram valores do erro médio relativo menores que 10 % (MADAMBA et al. 1996; MOHAPATRA & RAO, 2005). Os valores de P e SE para cada modelo foram calculados pelas Equações 3.11 e 3.12, respectivamente:

$$P = \frac{100}{\eta} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (3.11)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (3.12)$$

em que:

Y : valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

η : número de dados observados; e

GLR : graus de liberdade do resíduo (número de dados observados menos o número de parâmetros do modelo).

Além do erro médio relativo e do desvio padrão da estimativa, foram considerados ainda a magnitude do coeficiente de determinação (R^2) e o comportamento da distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso).

A distribuição dos resíduos, que são as diferenças entre os valores observados experimentalmente e os estimados pelo modelo, representados como uma função dos níveis estimados, possibilita avaliar como o modelo estima os valores da variável em estudo. Esta é uma avaliação subjetiva, mas, normalmente, um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontrarem em uma zona horizontal perto de zero, formando distribuições aleatórias. Se as distribuições dos resíduos formarem figuras geométricas, apresentarem regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real ou tenderem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

3.2.3 Determinação do coeficiente de difusão efetivo

O coeficiente de difusão efetivo foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida, descrito pela Equação 3.13, aos dados experimentais da secagem dos frutos de *C. canephora*. Essa equação é a solução, pela série de Fourier, para a segunda lei de Fick, desconsiderando a variação volumétrica do produto, considerando a forma geométrica esférica e a condição de contorno de teor de água conhecido na superfície do produto.

$$RU = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t_s}{r_e^2} \right] \quad (3.13)$$

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 solução analítica dessa equação se apresenta na forma de uma série infinita de rápida convergência, de modo que um número finito de termos (n) pode ser utilizado para uma precisão especificada. No caso deste trabalho, foram considerados oito termos da série.

Para determinar o raio equivalente, foi considerada uma amostra de cinquenta frutos, cujas medidas de suas dimensões características foram feitas, segundo

esquema apresentado na Figura 3.1, com um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm.

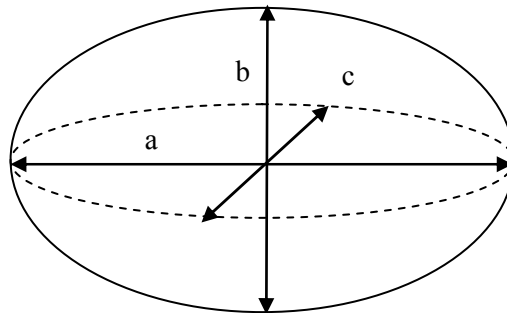


Figura 3.1. Desenho esquemático de um fruto de *C. canephora*, em que: *a*, *b* e *c* são a maior, a intermediária e a menor dimensão característica do produto, respectivamente.

Conhecendo-se as dimensões características dos frutos de *C. canephora*, o raio equivalente foi então calculado por meio da Equação 3.14.

$$r_e = \sqrt[3]{(abc)} \quad (3.14)$$

em que:

- a*: maior dimensão característica do produto, m;
- b*: dimensão característica intermediária do produto, m; e
- c*: menor dimensão característica do produto, m.

3.2.4 Influência da temperatura

Para verificar o efeito da temperatura sobre a cinética de secagem dos frutos de *C. canephora*, utilizou-se a Equação de Arrhenius (Equação 3.15). Essa expressão é clássica em diversos estudos de termodinâmica e cinética (RESIO et al., 2003; ADDO et al., 2006; BELLO et al., 2007; SWASDISEVI et al., 2009; FLORES et al., 2012). Pela sua estrutura, é fácil observar que a relação de $\ln(D_{ef})$ em função do inverso da temperatura (T_a^{-1}) fornece uma reta cujo coeficiente angular possibilita estimar o valor da energia de ativação para determinado experimento.

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R T_a}\right) \quad (3.15)$$

em que:

D_0 : fator pré-exponencial, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

E_a : energia de ativação, J mol^{-1} ;

R : constante universal dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; e

T_a : temperatura de secagem, K.

A obtenção do valor da energia de ativação possibilitou determinar diferentes parâmetros termodinâmicos para a secagem dos frutos de *C. canephora*, como a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs de ativação, de acordo com as Equações 3.16, 3.17 e 3.18 (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009).

$$\Delta H^* = E_a - RT_a \quad (3.16)$$

$$\Delta S^* = R \left[\ln k - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T_a \right] \quad (3.17)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_a \Delta S^* \quad (3.18)$$

em que:

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, $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; e

h_p : constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

3.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros estatísticos referentes à avaliação do ajuste de cada modelo utilizado aos dados observados da secagem dos frutos de *C. canephora* nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE), coeficiente de determinação (R^2) e comportamento da distribuição de resíduos dos modelos utilizados para descrição das curvas de secagem dos frutos de *C. canephora*

		Modelo	SE	P (%)	R^2 (%)	Distribuição Residual
Temperatura de Secagem	40 °C	Aproximação da difusão	0,0164	11,834	99,79	Tendenciosa
		Dois termos	0,0076	9,205	99,96	Aleatória
		Exponencial de dois termos	0,0079	9,463	99,95	Tendenciosa
		Henderson e Pabis	0,0083	7,953	99,95	Aleatória
		Logaritmo	0,0084	9,353	99,95	Aleatória
		Midilli	0,0078	5,946	99,96	Aleatória
		Page	0,0081	8,331	99,95	Aleatória
		Verma	0,0083	7,934	99,95	Aleatória
	50 °C	Aproximação da difusão	0,0071	3,839	99,94	Aleatória
		Dois termos	0,0073	3,840	99,94	Aleatória
		Exponencial de dois termos	0,0101	7,677	99,86	Tendenciosa
		Henderson e Pabis	0,0141	3,785	99,74	Tendenciosa
		Logaritmo	0,0131	6,394	99,79	Tendenciosa
		Midilli	0,0070	2,235	99,94	Aleatória
		Page	0,0080	4,859	99,92	Aleatória
		Verma	0,0117	3,339	99,95	Tendenciosa
	60 °C	Aproximação da difusão	0,0041	1,833	99,98	Aleatória
		Dois termos	0,0084	4,590	99,92	Aleatória
		Exponencial de dois termos	0,0056	1,949	99,96	Tendenciosa
		Henderson e Pabis	0,0079	4,590	99,92	Tendenciosa
		Logaritmo	0,0066	2,250	99,94	Tendenciosa
		Midilli	0,0047	1,522	99,97	Aleatória
		Page	0,0046	1,210	99,97	Aleatória
		Verma	0,0061	3,578	99,95	Tendenciosa

Nota-se que, independentemente da temperatura de secagem utilizada, todos os modelos tiveram elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), sendo sempre maiores que 99,7 % (Tabela 3.2). Entretanto, apesar de ter elevado valor para

o coeficiente de determinação, o modelo Aproximação da Difusão, diferentemente dos demais modelos, teve um erro médio relativo (P) maior que 10 % para o ajuste aos dados de secagem a 40 °C, sendo considerado de ajuste não satisfatório pelo critério pre-estabelecido. Este resultado ratifica as observações de Kashaninejad et al. (2007) e de Cunningham et al., (2007) de que o emprego isolado do coeficiente de determinação não deve ser usado como critério de avaliação de modelos não lineares.

Analisando os demais índices estatísticos, verifica-se que, quando se analisam conjuntamente todas as temperaturas de secagem utilizadas, os modelos Dois Termos, Midilli e Page foram os que tiveram as menores magnitudes do desvio padrão da estimativa, sendo sempre inferiores a 0,009. Além disso, esses modelos foram os únicos que tiveram uma distribuição aleatória dos resíduos para todas as condições de secagem analisadas. Desta forma, baseando-se nos índices estatísticos analisados, conclui-se que esses modelos foram os que tiveram os melhores ajustes aos dados observados da secagem dos frutos de *C. canephora*, sendo os recomendados para descrição deste fenômeno para este produto.

A Figura 3.2 apresenta exemplos de distribuição dos resíduos observados nesse trabalho, sendo uma distribuição aleatória (A) e uma tendenciosa (B), para os modelos Page e Exponencial de Dois Termos, respectivamente, no ajustamento aos dados da secagem na temperatura de 60 °C.

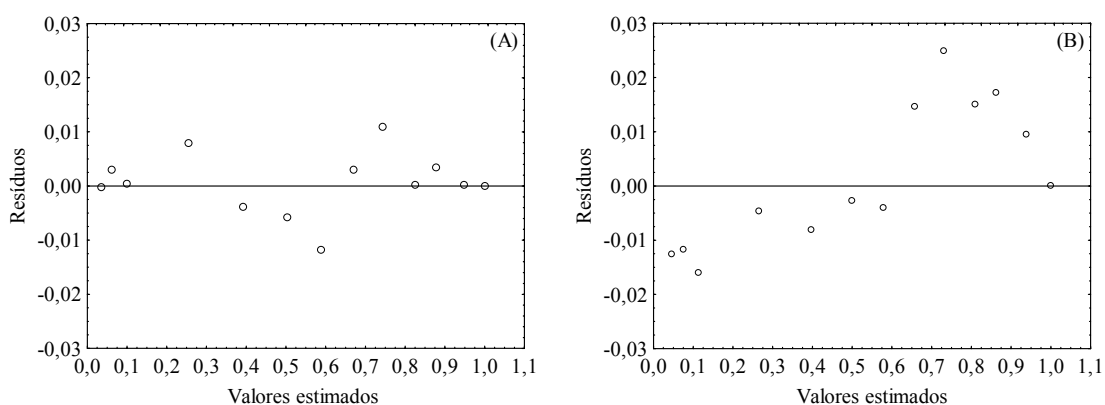


Figura 3.2. Exemplos de distribuição de resíduos aleatória (A) e tendenciosa (B) referente à modelagem da cinética secagem dos frutos de *C. canephora*.

Os coeficientes dos modelos Dois Termos, Midilli e Page, ajustados aos dados de secagem dos frutos de *C. canephora* nas três temperaturas utilizadas, estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Coeficientes dos modelos Dois Termos, Midilli e Page ajustados aos dados experimentais da secagem de frutos de *C. canephora*

Modelo	Coeficientes	Temperatura (°C)		
		40	50	60
Page	<i>k</i>	0,000906	0,001140	0,001399
	<i>n</i>	0,990240	1,029755	1,068265
Dois Termos	<i>k</i>	0,001744	0,006610	0,002157
	<i>d</i>	0,104862	0,112972	0,075800
	<i>f</i>	0,902044	0,886864	0,941950
	<i>g</i>	0,000794	0,001196	0,002157
Midilli	<i>k</i>	0,001103	0,003272	0,001402
	<i>d</i>	0,009216	1,004204	1,002012
	<i>n</i>	0,962446	0,863402	1,069279
	<i>f</i>	-0,000002	-0,000011	0,000002

Entre os três modelos recomendados para a representação da cinética de secagem em camada fina dos frutos de *C. canephora*, o tradicional modelo de Page é o mais simples por ter um menor número de coeficientes, tornando-o de mais fácil aplicação e uso em simulações de secagem. Além disso, analisando os valores dos coeficientes ajustados dos modelos recomendados, nota-se que apenas os coeficientes do modelo de Page tiveram uma relação de dependência com a temperatura do ar de secagem. Dessa forma, o modelo de Page foi selecionado para representar a cinética de secagem dos frutos de *C. canephora*, apesar dos três modelos recomendados terem equivalência estatística para descrever esse fenômeno.

Diversos pesquisadores têm recomendado o modelo de Page para representação da secagem de diferentes produtos agrícolas como: cenoura (DOYMAZ, 2004), nozes de pistache (KASHANINEJAD et al., 2007), tomate (DOYMAZ, 2007), sementes de amaranto (ABALONE et al., 2006), pimenta vermelha (KALEEMULLAH & KAILAPPAN, 2006), folhas de louro (GUNHAN et al., 2005), quiabo (DOYMAZ, 2005), milho (DOYMAZ & PALA, 2003), semente de milho doce (CORRÊA et al., 2003), sementes de feijão preto (AFONSO JÚNIOR & CORRÊA, 1999), mamona (GONELI, 2008), beterraba (KALETA & GÓRNICKI, 2010), *C. canephora* (RESENDE et al., 2011), entre outros.

A variação dos coeficientes ajustados do modelo de Page em função da temperatura do ar de secagem está representada na Figura 3.3 (A e B).

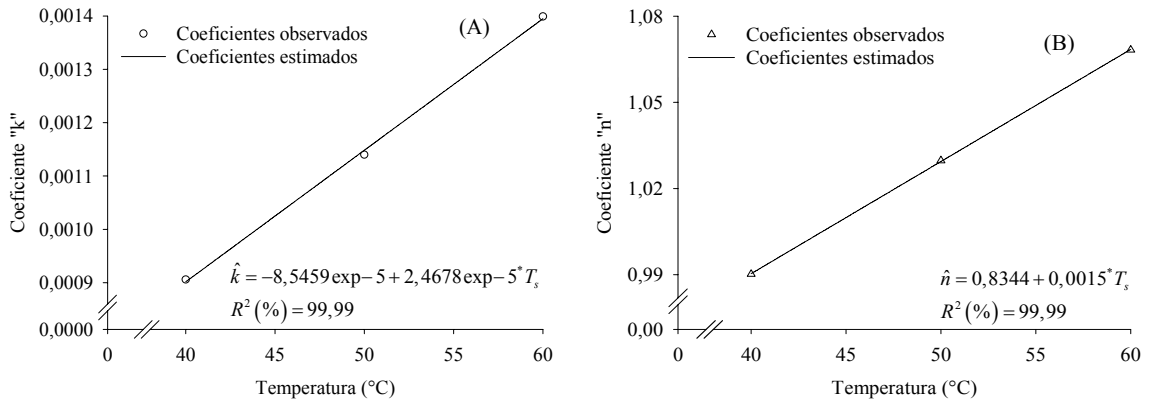


Figura 3.3. Relação de dependência dos coeficientes “*k*” (A) e “*n*” (B) do modelo de Page, observados na modelagem da secagem dos frutos de *C. canephora*, com a temperatura do ar de secagem (T_s).

Nota-se pela Figura 3.3 que tanto o parâmetro “*n*” quanto o parâmetro “*k*” aumentaram linearmente com a elevação da temperatura do ar de secagem. A constante “*k*” do modelo de Page está relacionada com a taxa de transferência de massa, sendo que quanto maiores forem os seus valores, mais rápida é a secagem. Além disso, esse coeficiente pode ser ainda relacionado com o coeficiente de difusão (CAMPOS et al., 2009).

A relação de dependência entre os coeficientes do modelo de Page e a temperatura do ar de secagem (T_s) pôde ser satisfatoriamente descrita por polinômios de primeiro grau, que tiveram significância dos estimadores pelo teste “*t*” (*p*-valor < 0,018) e elevados valores do coeficiente de determinação ($R^2 = 99,99\%$). Assim, o modelo de Page pode ser descrito com seus coeficientes em função da temperatura de secagem, para valores entre 40 e 60 °C, conforme Equação 3.18.

$$RU = \exp \left[- \left(-8,5459 \exp - 5 + 2,4678 \exp - 5 T_s \right) t^{(0,8344 + 0,0015 T_s)} \right] \quad (3.18)$$

Na Figura 3.4 estão apresentados os valores observados e os estimados pelo modelo de Page com seus coeficientes descritos em função da temperatura do ar de secagem.

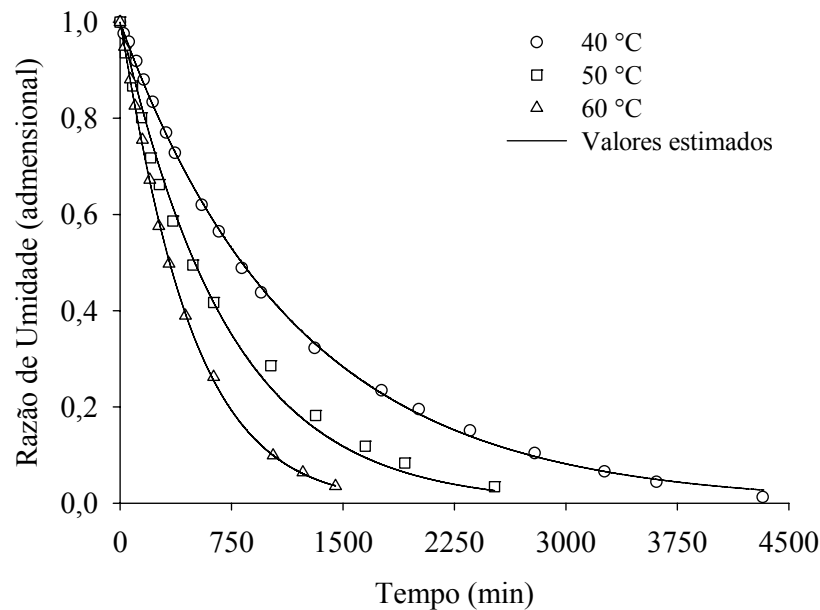


Figura 3.4. Correspondência entre os valores observados e os estimados pelo modelo de Page com seus coeficientes descritos em função da temperatura do ar de secagem.

É possível verificar, pela Figura 3.4, que houve elevada correspondência entre os valores observados e os estimados pelo modelo de Page, principalmente para as temperaturas de 40 e 60 °C, mesmo este sendo descrito com seus coeficientes em função da temperatura do ar de secagem.

Durante a secagem de alguns produtos agrícolas, que são colhidos com elevado teor de água, como frutos, tubérculos e hortaliças, frequentemente se observa a existência de um período com taxa de secagem constante (TOURÉ & KIBANGU-NKEMBO, 2004; GÓRNICKI E KALETA, 2007; BOTELHO et al., 2011; SANTOS et al., 2011). Esse período ocorre, basicamente, porque a reposição da água perdida na superfície do produto é imediatamente reposta devido à baixa resistência interna ao fluxo de água. Todavia, a caracterização deste período de secagem é relativamente difícil, sendo feita basicamente pela análise criteriosa dos dados, apesar de alguns autores indicarem teores de água mínimos para que possa ocorrer (BROKER et al., 1992). Assim, por mais que os frutos de *C. canephora* tenham sido colhidos e submetidos à secagem com elevado teor de água, observou-se apenas o período de secagem decrescente (Figura 3.4). Burmester & Edggers (2010) e Corrêa et al. (2010) também relataram que não foi observado esse primeiro estágio de secagem em frutos de café, sendo que todo o processo ocorreu no período de secagem

decrecente e, além disso, consideraram que o processo de secagem do café é controlado pela difusão interna de massa.

Os valores observados do coeficiente de difusão efetivo para os frutos de *C. canephora* para as diferentes temperaturas do ar de secagem utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores observados do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) de frutos de *C. canephora* secados nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C

Temperatura (°C)	D_{ef} ($m^2 s^{-1}$)
40	$2,282 \times 10^{-11}$
50	$3,690 \times 10^{-11}$
60	$4,316 \times 10^{-11}$

Nota-se pela Tabela 3.4 que o coeficiente de difusão efetivo de frutos de *C. canephora* aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, sendo coerentes com os resultados citados na literatura para secagem de produtos agrícolas, que, segundo Madamba et al. (1996), tem valores da ordem de 10^{-11} a $10^{-9} m^2 s^{-1}$.

Esta tendência observada para o coeficiente de difusão efetivo, em relação à temperatura, é frequentemente observada em estudos que avaliam a movimentação de água, seja por fenômenos de absorção, adsorção ou dessorção, em produtos agrícolas, inclusive para o café.

Corrêa et al. (2010), estudando a secagem de frutos de *C. arabica*, variedade Catuaí Amarelo, observaram valores para esse coeficiente de $2,99 \times 10^{-11}$ a $5,98 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ para temperaturas entre 35 e 55 °C. Nilnont et al. (2012), estudando a secagem de grãos de *C. arabica* em pergaminho, determinaram o coeficiente de difusão efetivo dos grãos e a do pergaminho que os circundam e verificaram que ambos aumentaram com a elevação da temperatura de secagem. Além disso, verificaram que a magnitude do coeficiente de difusão efetivo do grão foi maior que do pergaminho que o envolve. Enquanto os grãos tiveram valores desse coeficiente entre $4,631 \times 10^{-11}$ e $10,746 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$, para o pergaminho os valores observados variaram entre $5,343 \times 10^{-13}$ e $8,733 \times 10^{-13} m^2 s^{-1}$, para temperaturas entre 40 e 60 °C. Campos et al. (2009) avaliaram a secagem de grãos de *C. arabica* oriundos de diferentes etapas do processamento via úmida (lavagem até a desmucilagem) e

observaram que esse coeficiente aumentou com a elevação da temperatura de secagem, com o nível de processamento e com a ausência de mucilagem (mesocarpo) na superfície dos grãos. Os valores relatados por esses autores variaram de $0,901 \times 10^{-11}$ a $13,15 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para os diferentes níveis de processamento e temperaturas de secagem variando de 40 a 60 °C. Já Baptistini et al. (2011) avaliaram a influência da contração volumétrica dos frutos de *C. arabica*, cultivar Catuaí Amarelo, durante a secagem, sobre o coeficiente de difusão efetivo, e relataram valores para esse coeficiente entre $2,241 \times 10^{-11}$ a $6,933 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para uma faixa de temperatura de 35 a 55 °C.

Apesar de se verificar que o coeficiente de difusão efetivo para o café pode ser influenciado pela forma como o produto será seco - natural, descascado e desmucilado - que são fatores peculiares à pós-colheita desse produto, variações desse coeficiente durante a secagem são devidas principalmente à variação de temperatura. A dependência desse coeficiente à temperatura pode ser explicada pelo fato de que, com o aumento da temperatura, a viscosidade da água diminui e, sendo a viscosidade uma medida da resistência do fluido ao escoamento, variações dessa propriedade implicam alterações na difusão da água nos capilares do grão de modo a favorecer a movimentação desse fluido no produto. Outro fator a que pode ser atribuída essa variação do coeficiente de difusão efetivo é que o aumento da temperatura, aumentando o nível de vibração molecular das moléculas da água, o que também contribui para a difusão mais eficaz. A dependência do coeficiente de difusão efetivo à temperatura do ar de secagem pode ser descrita pela Equação de Arrhenius (Figura 3.5).

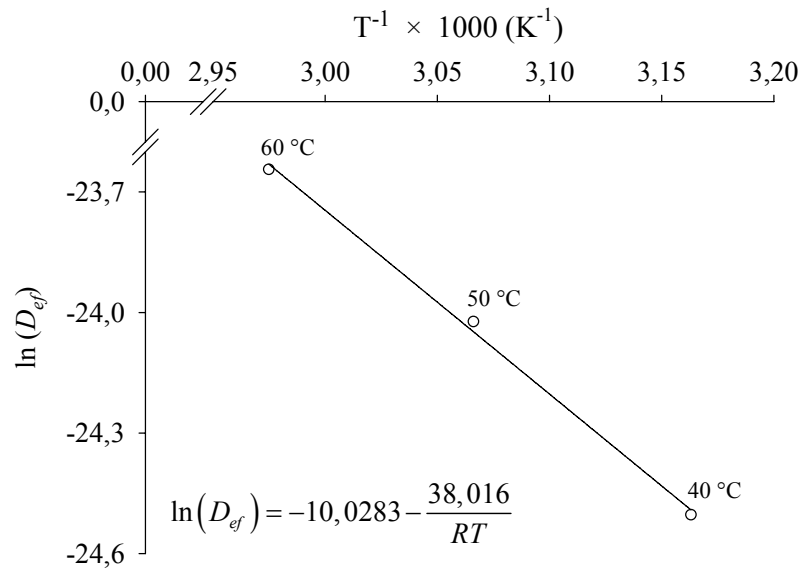


Figura 3.5. Relação de dependência do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) dos frutos de *C. canephora* com a temperatura do ar de secagem, por meio da representação de Arrhenius.

Da Figura 3.5 é possível observar que para faixa de temperatura estudada (40–60 °C), a variação do coeficiente de difusão efetivo devida à temperatura do ar de secagem foi uniforme, havendo elevada correspondência entre os dados observados e os estimados pela relação de Arrhenius.

A energia de ativação, por definição, é a energia mínima exigida para que um determinado processo seja desencadeado, entre eles o processo difusivo (KASHANINEJAD et al., 2007). A energia de ativação para a difusão de água nos frutos de *C. canephora* durante o processo de secagem e para a faixa de temperatura estudada foi de 38,016 kJ mol⁻¹. Este valor está coerente com os resultados relatados na literatura para secagem de produtos agrícolas, que, de acordo com Zogzas et al. (1996), pode variar de 12,7 a 110 kJ mol⁻¹. O resultado encontrado também está de acordo com os relatados em outros trabalhos sobre secagem de café, apresentados na Tabela 3.5 para fins de comparação. Devido à escassez de estudos teóricos de secagem de *C. canephora*, os resultados apresentados na Tabela 3.5 são referentes à secagem de *C. arabica*.

Tabela 3.5 - Valores relatados na literatura para a energia de ativação (E_a) para a difusão de água durante a secagem do café

E_a (kJ mol ⁻¹)	Faixa de Temperatura (°C)	Referência do trabalho
22,619	40 – 60	Corrêa et al. (2006)
30,258 a 48,732	40 – 60	Campos et al. (2009)
33,500	46 – 69	Burmester e Eggers (2010)
38,390	35 – 55	Corrêa et al. (2010)
36,511	40 – 60	Nilnont et al. (2012)
38,016	40 – 60	Presente trabalho

Os valores observados da energia livre de Gibbs, entropia e entalpia de ativação para a secagem dos frutos de *C. canephora* estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Valores da entalpia de ativação (ΔH^*), entropia de ativação (ΔS^*) e energia livre de Gibbs (ΔG^*) para as diferentes temperaturas do ar de secagem

Temperatura (°C)	ΔH^* (J mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^* (J mol ⁻¹)
45	35412,4	-328,7	138,342
55	35329,2	-329,0	141,630
65	35246,1	-329,2	144,921

Nota-se, pela Tabela 3.6, que a energia livre de Gibbs e a entropia de ativação (em valores absolutos) 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 3.15, 3.16 e 3.17 utilizadas para determinar essas propriedades termodinâmicas. Esses resultados são coerentes com aqueles relatados por Corrêa et al. (2010) para a secagem de frutos de *C. arabica*.

Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que o processo de difusão de água nos frutos de *C. canephora*, durante a secagem, é de calor sensível ($\Delta H^* > 0$), pois, além de requerer energia para que possa ocorrer, é influenciado pelas quantidades envolvidas. Além disso, segundo Bayram et al. (2004), é possível determinar, pela

avaliação dos valores de entalpia, o quanto a contribuição da energia adicionada ao processo estudado influencia a velocidade de difusão da água.

No caso da secagem, a entalpia de ativação é a quantidade de energia que deve ser adicionada para que se inicie o processo, de modo que a soma dessa energia com aquela naturalmente presente no sistema termodinâmico avaliado resulte na energia de ativação, já discutida anteriormente. Além disso, em processos que ocorrem à pressão constante (sistemas abertos) como a secagem, a variação de entalpia é igual ao calor absorvido.

A entropia é uma grandeza termodinâmica geralmente associada ao grau de desordem de um sistema, pois mensura a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho. O aumento da entropia observado era esperado, uma vez que a geração de entropia está condicionada à transferência de calor entre dois sistemas (que será tanto maior quanto maiores forem os gradientes de temperatura entre eles), sendo sua magnitude sempre proporcional ao calor transferido, para uma mesma temperatura.

A energia livre de Gibbs é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante um processo à temperatura e pressão constantes, determinando sua espontaneidade. O valor positivo da energia livre de Gibbs é característico de processos endergônicos, que requerem transferência de energia proveniente da vizinhança do sistema que o envolve para que possa ocorrer. Além disso, se para um determinado processo os cálculos conduzem a um aumento de energia livre, como observado neste trabalho para a secagem de frutos de *C. canephora*, ao se aumentar a temperatura de secagem, o processo não se desenvolverá espontaneamente na direção considerada. Assim, pode-se dizer que o processo de dessorção é não espontâneo. De fato, durante a secagem a água presente nos grãos só deixará o produto se a energia (calor) proveniente do meio for adicionada ao sistema favorecendo a água deixar a fase líquida e passar para a fase de vapor, sempre buscando o equilíbrio, como também observaram Nkolo & Meze'e et al. (2008).

3.4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados, para as condições em que foi realizado o experimento, pode-se concluir que:

- Os modelos de Midilli, Dois Termos e Page são os que melhor se ajustam aos dados observados da cinética de secagem em camada fina dos frutos de *C. canephora*, sendo os recomendados para representação desse fenômeno;
- Pela sua maior simplicidade e pela dependência de seus coeficientes em função da temperatura, o tradicional modelo de Page pode ser selecionado para descrição das curvas de secagem dos frutos de *C. canephora*;
- O coeficiente de difusão efetivo dos frutos de *C. canephora* aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem;
- A dependência do coeficiente de difusão efetivo à temperatura é satisfatoriamente descrita pela Equação de Arrhenius, cujo ajuste possibilita a determinação da energia de ativação para desencadeamento do processo difusivo; e
- Os valores das propriedades termodinâmicas avaliadas variam com a elevação da temperatura de secagem, para a faixa de 40 a 60 °C.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABALONE, R.; GASTÓN, A.; CASSINERA, A.; LARA, M. A. Thin layer drying of amaranth seeds. **Biosystems Engineering**, v. 93 (2), p. 179-188, 2006.
- ADDO, A.; BART-PLANGE, A.; DZISI, K. Water Absorption characteristics of Obatanpa and Mamaba Maize Hybrids (*Zea mays*). **International Journal of Food Engineering**, v. 2 (3), Art. 7, 2006.
- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3 (3), p. 349-353, 1999.
- AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; VILARINHO, M. C.; FRANÇA, A. S. Dinâmica da contração volumétrica do fruto de café durante a secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial café (8), p. 29-35, 2004.
- BAPTESTINI, F. M.; CORRÊA, P. C.; VASCONCELLOS, D. D. L.; REIS, M. F. T.; GUIMARÃES, T. T. Estudo teórico da variação do coeficiente de difusão efetiva com a contração volumétrica dos frutos de café durante a secagem. **In**: VII Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, Araxá (MG), 2011.
- BATISTA, L. R.; CHALFOUN, S. M. Incidência de ocratoxina a em diferentes frações do café (*Coffea arabica* L.): bóia, mistura e varrição após secagem em terreiros de terra, asfalto e cimento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31 (3), p. 804-813, 2007.
- BAYRAM, M.; ÖNER, M. D.; EREN, S. Thermodynamics of the dimensional changes in the wheat kernel during cooking for bulgur production, **Food Science and Technology International**, v. 10 (4), p. 243-253, 2004.

BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 40 (2), p. 313-318, 2007.

BERBERT P. A.; QUEIROZ D. M.; SILVA J. S.; PINHEIRO FILHO J. B. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 60 (3), p. 167-173, 1995.

BORÉM, F. M.; MARQUES, E. R.; ALVES, E. Ultrastructural analysis of drying damage in parchment Arabica coffee endosperm cells. **Biosystems Engineering**, v. 99 (1), p. 62-66, 2008.

BOTELHO, F. M.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D. ; MARTINS, M. A.; MAGALHAES, F. E.; CAMPOS, S. C. Periods of constant and falling-rate for infrared drying of carrot slices. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15 (8), p. 845-852, 2011.

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.

BURMESTER, K.; EGGERS, R. Heat and mass transfer during the coffee drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 99 (4), p. 430-436, 2010.

CAMPOS, S. C. **Uso da morfometria celular na análise da qualidade de grãos de café nas etapas do processamento via úmida e durante o armazenamento**. Viçosa, 2010. 90 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

CAMPOS, S. C.; CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; NOGUEIRA, B. L.; OLIVEIRA, G. H. H.; PAIXÃO, A. A. Avaliação da secagem dos grãos de café de diferentes etapas do processamento via úmida. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 11, p. 88-98, 2009.

CORADI, P. C., BORÉM, F. M., OLIVEIRA, J. A. Qualidade do café natural após diferentes tipos de secagem e armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12 (2), p. 181-188, 2008.

CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 2 (2), p. 110-119, 2003.

CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; OLIVEIRA, G. H. H.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; CAMPOS, S. C. Mathematical modeling of the drying process of corn ears. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33 (4), p. 575-581, 2011.

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.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Drying characteristics and kinetics of coffee berry. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.8 (1), p. 1-10, 2006.

- CUNNINGHAM, S. E.; MCMINN, W. A. M.; Richardson, P. S. Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 82 (4), p. 600-607, 2007.
- DOYMAZ, I. Air drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v. 78 (4), p. 1291-1297, 2007.
- DOYMAZ, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of Food Engineering**, v. 69 (3), p. 275-279, 2005.
- DOYMAZ, I. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 61 (3), p. 359-364, 2004.
- DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v. 60 (2), p. 125-130, 2003.
- ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, v. 63 (3), p. 349-359, 2004.
- FLORES, M. J. P.; FEBLES, V. G.; PÉREZ, J. J. C.; DOMINGUÉZ, G. C.; MÉNDEZ, J. V. M.; GONZÁLEZ, E. P.; LÓPEZ, G. F. G. Mathematical modelling of castor oil seeds (*Ricinus communis*) drying kinetics in fluidized bed at high temperatures. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 64-71, 2012.
- GONELI, A. L. D. G. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. 2008. 188 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- GORNICKI, K.; KALETA, A. Drying curve modelling of blanched carrot cubes under natural convection condition. **Journal of Food Engineering**, v. 82 (2), p. 160-170, 2007.
- GUNHAN, T.; DEMIR, V.; HANCIOGLU, E.; HEPBASLI, A. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 46 (11-12), p. 1667-1679, 2005.
- IGUAZ, A.; SAN MARTIN, M. B.; MATÉ, J. I.; FERNANDEZ, T.; VÍRSEDA, P. Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 59 (2-3), p. 253-258, 2003.
- 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.
- KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Modelling of thin-layer drying kinetics of red chillies. **Journal of Food Engineering**, v. 76 (4), p. 531-537, 2006.
- KALETA, A.; GÓRNICKI, K. Some remarks on evaluation of drying models of red beet particles. **Energy Conversion and Management**, v. 51 (12), p. 2967-2978, 2010.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78 (1), p. 98-108, 2007.
- KNOPP, S.; BYTOF, G.; SELMAR, D. Influence of processing on the content of sugars in green arabica coffee beans. **European Food Research and Technology**, v. 223 (2), p. 195-201, 2006.

- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29 (1), p. 75-97, 1996.
- MASKAN, M. Effect of processing on hydration kinetics of three wheat products of the same variety. **Journal of Food Engineering**, v. 52 (4), p. 337-341, 2002.
- 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 (5), p. 505-510, 2005.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20 (7), p. 1503-1513, 2002.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66 (4), p. 513-518, 2005.
- NAYAK, L.; PANDEY, J. P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v. 80, p. 43-45, 2000.
- NILNONT, W.; THEPA, S.; JANJAI, S.; KASAYAPANAND, N.; THAMRONGMAS, C.; BALA, B. K. Finite element simulation for coffee (*Coffea arabica*) drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90 (2), p. 341-350, 2012.
- NKOLO MEZE'E Y. N.; NGAMVENG J. N.; BARDET, S. 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**, v. 468 (1-2), p. 1-5, 2008.
- NOWAK, D.; LEWICKI, P. P. Infrared drying of apple slices. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 5 (3), p. 353-360, 2004.
- RESIO, A. N. C.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 60 (4), p. 391-396, 2003.
- REINATO, C. H. R. **Secagem e armazenamento do café: Aspectos qualitativos e sanitários**. 2006. 111 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- RESENDE, O.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C.; SIQUEIRA, V. C. Qualidade do café conilon submetido à secagem em terreiro híbrido e de concreto. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35 (2), p. 327-335, 2011.
- RESENDE, O.; ARCANJO, R. V.; SIQUEIRA, V. C.; ROSDRIGUES, S.; KESTER, A. N.; LIMA, P. P. Influência do tipo de pavimento na secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiros de concreto e chão batido. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.9 (2), p.171-178, 2007.
- RESENDE, O.; SIQUEIRA, V. C.; ARCANJO, R. V. Influência do pavimento de terreiros na secagem e na qualidade do café conilon. **Global Science and Technology**, v. 03 (5), p. 26-37, 2009.
- ROBERTS, J.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89 (4), p. 460-465, 2008.

ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYART, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, v. 106 (4), p. 1428-1437, 2008.

RODRIGUES, A. P. L. **Avaliação dos constituintes voláteis do café submetido a diferentes tratamentos pós-colheita pela análise de suas características físicas, químicas e sensoriais**. Viçosa, 2009. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

SANTOS, E. S.; CORRÊA, P. C.; BAPTESTINI, F. M.; BOTELHO, F. M.; MAGALHAES, F. E. Mathematical modeling of dehydration of 'fuji' and 'gala' apples slices using infrared. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31 (3), p. 776-781, 2011.

SARAIVA, S. H.; ZEFERINO, L. B.; DELLA LÚCIA, S. M.; TEIXEIRA, L. J. Q.; JUNQUEIRA, M. S. Efeito do processamento pós-colheita sobre a qualidade do café conillon. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6 (9), p. 1-9, 2010.

SILVA, R. F. **Qualidade do café cereja descascado produzido na região Sul de Minas Gerais**. 2003. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, C. G.; CORRÊA, P. C.; MARTINS, J. H. Qualidade da bebida do café (*Coffea arabica* L.) em função da proporção de frutos verdes e da temperatura do ar de secagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 23 (1), p. 45-48, 1998.

STURM, G. M.; COSER, S. M.; SENRA, J. F. B.; FERREIRA, M. F. S.; FERREIRA, A. Qualidade sensorial de café conilon em diferentes altitudes. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, p. 1-6; 2010.

SWASDISEVI, T.; DEVAHASTIN, S.; SA-ADCHOM, P.; SOPONRONNARIT, S. Mathematical modeling of combined far-infrared and vacuum drying banana slice. **Journal of Food Engineering**, v. 92 (1), p. 100-106, 2009.

TELIS V. R. N., GABAS A. L., MENEGALLI F. C.; TELIS-ROMERO J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343 (1-2), p. 49-56, 2000.

TOURÉ, S.; KIBANGU-NKEMBO, S. Comparative study of natural solar drying of cassava, banana and mango. **Renewable Energy**, v. 29 (6), p. 975-990, 2004.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14 (10), p. 2225 - 2253, 1996.

CAPÍTULO 4

Influência da temperatura e tempo de torrefação na qualidade e nas características físicas dos grãos de *Coffea canephora*

4.1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais populares e mais consumidas diariamente em todo o mundo, sendo vários os relatos de que no Brasil fica atrás apenas do consumo de água e à frente de sucos, refrigerantes, energéticos e achocolatados. Entretanto, a quantidade e o tipo de bebida dos cafés consumidos dependem dos hábitos sociais, da cultura e da região (DUARTE et al., 2005).

No caso do café torrado, entre as exigências do mercado consumidor, em nível regional, um fator determinante para a compra do café torrado e moído é o sabor da bebida que ele proporciona. O processamento industrial deve ser estabelecido de acordo com a finalidade a que se destina o produto, tais como o preparo de café expresso ou para a forma tradicional de preparo da infusão.

O sabor característico que confere a qualidade final à bebida do café depende de uma série de variáveis, incluindo a produção do grão até o seu preparo, pré-processamento e o processamento, como as técnicas de produção, características de preparo (via seca ou via úmida), temperatura de secagem, beneficiamento, condições e tempo de armazenamento, torrefação, moagem e embalagem, além de atributos territoriais, como condições edafoclimáticas, altitude, entre outros.

A qualidade da matéria-prima é o parâmetro mais importante para se obter um café torrado de boa qualidade, porém, entre toda a cadeia produtiva do café, a

torrefação é considerada a etapa mais importante por propiciar a formação do sabor e aroma. A qualidade final da bebida está intrinsecamente relacionada à composição dos grãos torrados sendo conferida por uma complexa mistura de substâncias químicas em diferentes concentrações, presentes nos grãos naturalmente ou induzidas pela torrefação (DUARTE et al., 2005; SIQUEIRA & ABREU, 2006). Apesar dos grãos de café verde terem muitos compostos voláteis, eles são desprovidos de aroma, de tal forma que a infusão aquosa desses grãos é amarga e desagradável ao paladar. No entanto, na torrefação, os grãos de café sofrem várias reações químicas importantes, reações pirolíticas, por exemplo, necessárias para a formação da qualidade sensorial, promovendo mudanças físicas que podem variar de uma espécie a outra e, também, entre cultivares (ILLY & VIANI, 2005; DUARTE et al., 2005; SIQUEIRA & ABREU, 2006; DUTRA et al., 2001).

O processo de torrefação pode ser dividido em três etapas consecutivas: secagem, torrefação e esfriamento. No primeiro estágio ocorre perda de massa em função da eliminação de água e da liberação de compostos voláteis presentes nos grãos. Além disso, os grãos mudam da cor verde para a cor amarela. O segundo estágio caracteriza-se por reações exotérmicas de pirólise que resultam na modificação da composição química dos grãos pela liberação de grandes quantidades de gás carbônico, sendo que a cor dos grãos muda de marrom claro a escuro, principalmente pela caramelização dos açúcares. No terceiro estágio é necessário esfriamento imediato por meio de injeção de ar frio ou aspensão de água para evitar que o processo continue (SIVETZ & DESROSIER, 1979).

As duas etapas iniciais da torrefação também são caracterizadas pela expansão dos grãos, cujo volume mais que duplica. O aumento de volume do grão é a mais óbvia mudança macroscópica da sua estrutura durante a torra. A expansão ocorre de forma progressiva, incluindo uma fase de estouro, levando à considerável redução da massa específica do produto. O aumento do volume e a diminuição da massa específica não são função apenas do grau de torra, mas, também, da velocidade do processo de torra e do teor inicial de água do produto (SIVETZ & DESROSIER, 1979; CLARKE & MACRAE, 1987; SILVA, 2011).

A quantidade de calor transferida para os grãos de café é o parâmetro mais importante do processo de torrefação e pode ser estimada pelo tempo e temperatura de operação. Além disso, é consenso que o grau de torra (ou ponto de torra) do produto esteja relacionado com a temperatura final do grão, atingida durante o

processo de torrefação. Estima-se que sejam necessários de 1000 a 1500 kJ kg⁻¹ de café verde para aquecimento dos grãos, inicialmente à temperatura ambiente, secagem e torrefação (ILLY & VIANI, 1995).

Durante o processo de torrefação os grãos de café são submetidos a altas temperaturas, que normalmente variam de 190 a 330 °C (dependendo do torrefador) para diferentes tempos de exposição. Esses valores podem variar dependendo do grau de torra requerido (claro, médio ou escuro), das características do equipamento usado para a torra, da variedade, idade, teor de água, entre outros fatores (SCHENKER, 2000; MENDES et al. 2001; FRANCA et al., 2009; ELÍAS, 2011). O que define o binômio tempo e temperatura são os atributos que se deseja do produto final e que dependem de uma série de fatores como o tipo de torrador utilizado, o tempo de armazenamento do café, o teor inicial de água, a espécie, entre outros, que irão caracterizar o grau de torra (ou ponto de torra) no final do processo (SCHENKER, 2000; MENDES et al., 2001; ANDRIOT, 2004; BAGGENSTOSS, 2008; HERNÁNDEZ et al., 2008). Entretanto, vale ressaltar que para um mesmo grau de torra, as propriedades físicas e a concentração de compostos aromáticos podem variar consideravelmente, entre as espécies, além do tempo e da temperatura utilizados.

O grau de torra é a descrição do estado de um grão de café influenciado pelas condições do processo de torrefação. Existem vários parâmetros que definem o grau de torra, como alteração da cor, rendimento da torra, perda de compostos orgânicos durante a torra e o teor de água. Além disso, vários métodos para determinação indireta do grau de torra têm sido propostos, utilizando, por exemplo, a proporção de aminoácidos livres (NEHRING & MAIER, 1992), quantidade de alquilpirazinas (HASHIM, & CHAVERON, 1995), conteúdo de ácidos clorogênicos (ILLY & VIANI, 1995) e análise dos gases oriundos da torrefação (DUTRA et al., 2001; FRANCA et al., 2009). De todos esses métodos, a cor dos grãos de café ou do café moído é o mais frequentemente utilizado, baseando-se no fato de que a intensidade da cor dos grãos se correlaciona com a temperatura final de torrefação (ILLY & VIANI, 1995), desde que o processo aconteça em condições normais e com um produto de boa qualidade (MELO, 2004).

Melo (2004) argumentou que o ponto de torra define a qualidade da bebida e é de fundamental importância conhecer as variáveis para o monitoramento desse processo. Entretanto, não há técnica direta para monitorar a torra, a não ser pelo

termômetro do torrefador que indica a temperatura da massa de grãos no processo, sendo que, na maioria das vezes o grau de torra é monitorado visualmente seguindo a experiência do operador.

Segundo Clarke & Macrae (1987), durante o processo de torrefação os grãos perdem massa, geralmente entre 14 % e 20 %, dependendo da qualidade do grão cru, das condições do processo, do teor de água dos grãos e do grau de torra desejado. Grande parte desta diferença de massa é devida à perda de água, outra parte substancial (aproximadamente 5 % a 8 % para um grau de torra médio) é devida à perda de matéria seca, principalmente na forma de CO₂, sendo que, de acordo com Illy & Viani (2005), a desidratação é amplamente considerada um processo contínuo. Além disso, como normalmente a perda de massa é linearmente correlacionada com o grau de torra, este parâmetro pode ser usado para checar se a torra foi feita com sucesso, indicando, assim, a qualidade do café torrado (ILLY & VIANI, 1995).

Diante do apresentado, objetivou-se com este trabalho avaliar o processo de torra da espécie *C. canephora*, buscando identificar a relação entre o tempo e temperatura de torrefação que resulta um produto de melhor qualidade. Além disso, foram analisados variações na massa específica aparente, cor, textura e o volume aparente da massa de grãos ao longo do processo de torra.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (Centreinar), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG).

4.2.1 Obtenção e manuseio das amostras

Foram utilizados grãos de *C. canephora* beneficiados adquiridos na Cooperativa dos Cafeicultores da Região de Lajinha (Cocafé), Lajinha (MG). O produto adquirido foi padronizado, sendo retirados os grãos avariados (brocados, verdes, quebrados, materiais estranhos, dentre outros) e utilizados apenas grãos retidos na peneira 14, inferiores à peneira 17.

O teor de água médio inicial dos grãos era de 12,89 % (b.u.), tendo sido determinado pelo método gravimétrico, utilizando uma estufa com circulação

forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 h em três amostras de 40 g (BRASIL, 2009 com adaptações).

4.2.2 O processo de torrefação

Para torrar o café, foi utilizado um torrefador com queima direta de gás e com cilindro rotativo para movimentação da massa de grãos (Figura 4.1). O torrefador tem capacidade para 350 g de café cru, e o cilindro gira numa rotação constante de 45 rpm. Para cada temperatura de torração foi realizado um preaquecimento do torrefador até que a temperatura se estabilizasse.



Figura 4.1. Torrefador com cilindro rotativo e queima direta de gás utilizado no experimento.

As temperaturas médias de torração foram de 247, 274, 296 e 308 °C. Para manter as temperaturas constantes, a taxa de consumo de gás foi mantida constante no torrefador. A temperatura do torrefador e da massa de grãos foi monitorada durante a torrefação a cada 30 s por meio de um termômetro de infravermelho portátil, marca Mult-temp, com resolução de 0,1 °C e tempo de resposta de 1 s. A distância entre o medidor e o alvo do termômetro foi de 20 cm.

Para cada temperatura utilizada, foram feitos quatro pontos de torra diferentes, variando o tempo em que o produto permanecia no torrador. Auxiliado por um

profissional treinado, os pontos de torra foram identificados por meio do acompanhamento e comparação da cor das amostras com o número padrão de cor Agtron (Figura 4.2). As torras utilizadas foram média clara, média, moderadamente escura e escura, cujos números Agtron correspondentes são, respectivamente, SCAA#65, SCAA#55, SCAA#45 e SCAA#35. Ao atingir as torras desejadas, o produto foi retirado do torrefador e imediatamente esfriado utilizando-se ar ambiente.

Foram feitas duas repetições para cada ponto de torra determinado, utilizando a capacidade total do torrador. Assim, o experimento descreveu um fatorial 4×4 , sendo quatro temperaturas e quatro pontos de torra, num delineamento inteiramente casualizado. Além destas, algumas amostras foram torradas apenas parcialmente, ou seja, o processo de torrefação foi interrompido ainda na fase de secagem, a fim de caracterizar a perda de massa, a expansão volumétrica, a massa específica aparente e a cor durante todo o processo de torrefação.

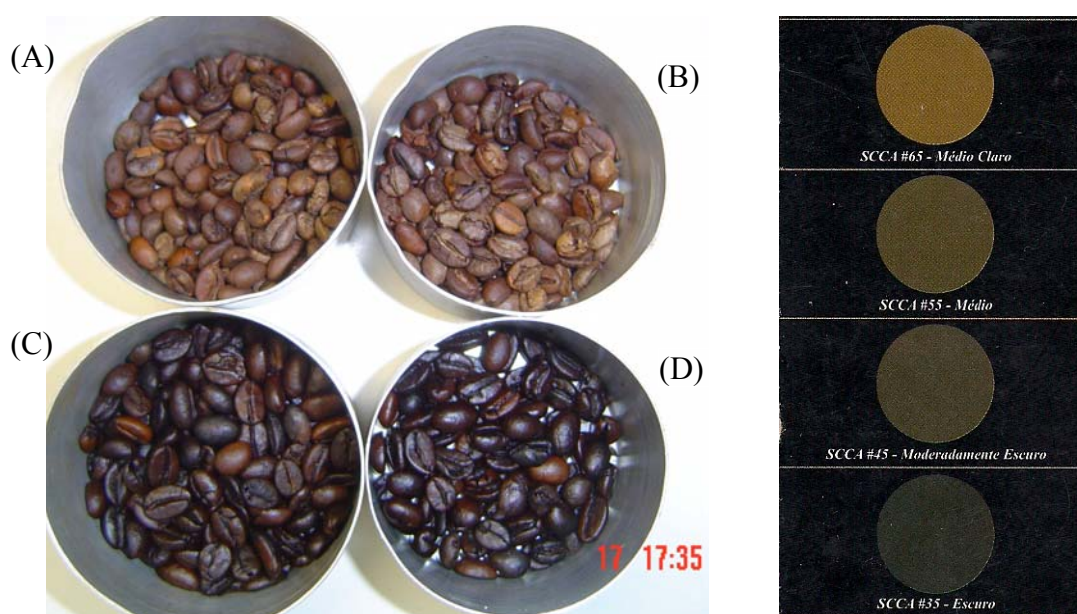


Figura 4.2. Exemplos de torras média clara (A), média (B), moderadamente escura (C) e escura (D), realizadas por meio de comparação com cores padrão de classificação de café torrado baseados no número Agtron,.

4.2.3 Avaliação qualitativa pelo teste de xícara

A avaliação pelo teste de xícara foi feita pela empresa Conilon Brasil, seguindo o protocolo de degustação de robustas do *Coffee Quality Institute*. O teste

consiste em avaliar características sensoriais do café que resultam numa análise degustativa final (nota final), que varia de 0 a 100.

4.2.4 Perda de massa

A perda de massa total foi estimada para cada amostra torrada (após ser esfriada), avaliando-se a variação da massa final do produto após a torra em relação à massa inicial, de acordo com a Equação 4.1. Para medição das massas, utilizou-se uma balança digital com resolução de 0,01 g.

$$\Delta m(\%) = 100 \left[1 - \frac{m_t}{m_c} \right] \quad (4.1)$$

em que:

Δm : perda percentual de massa, adimensional;

m_t : massa do café torrado, kg; e

m_c : massa do café cru, kg.

4.2.5 Variação volumétrica

A variação volumétrica aparente da massa de grãos de *C. canephora* durante o processo de torrefação foi avaliada por meio da relação entre o volume para cada ponto de torra e o volume inicial, de acordo com a Equação 4.2. O volume da massa de grãos foi determinado utilizando uma proveta graduada, com capacidade de 1 L.

$$\psi = \frac{V_T}{V_c} \quad (4.2)$$

em que:

ψ : índice de expansão volumétrica, adimensional;

V_T : volume da massa de grãos para um dado ponto de torra, mm³; e

V_c : volume inicial dos grãos (grãos cru), mm³.

4.2.6 Massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada pela relação da massa dos grãos acomodados naturalmente num recipiente com volume de 0,55061 L (*One-print dry U.S.*).

4.2.7 Avaliação da cor

A quantificação da cor foi feita com um colorímetro tristímulo, com leitura direta de reflectância das coordenadas L^* (luminosidade), a^* (variação da cor do vermelho ao verde) e b^* (variação da cor do amarelo ao azul), empregando a escala CIE-Lab, e utilizando o iluminante com ângulo de observação de 10°/D65. Cada amostra do café torrado foi avaliada em triplicata e a média das três determinações foi utilizada para avaliação da cor do produto.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Influência dos fatores tempo e temperatura no processo de torra

A variação de temperatura ocorrida no torrefador e na massa de grãos de *C. canephora* durante o processo de torrefação está apresentada na Figura 4.3. Observa-se que ao iniciar o processo de torrefação, ocorreram uma redução brusca na temperatura do torrefador e um aumento expressivo na temperatura da massa de grãos.

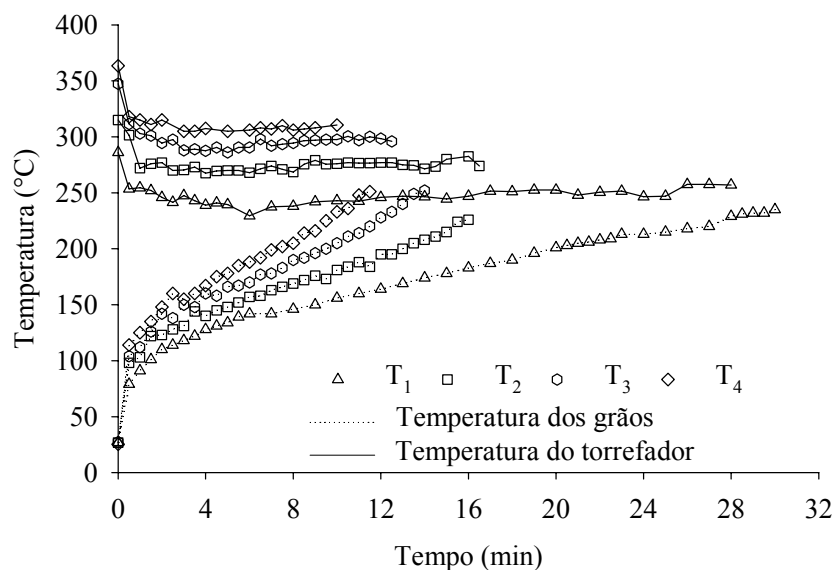


Figura 4.3. Variação de temperatura ocorrida no torrefador e na massa de grãos durante o processo de torrefação, para T1 (247), T2 (274), T3 (296) e T4 (308).

Analisando a rápida redução da temperatura ocorrida no torrefador, observada nos trinta segundos iniciais, verificou-se que a mesma se manteve aproximadamente constante depois de decorridos os três primeiros minutos, sugerindo que a transferência de calor para os grãos tende a se estabilizar ao longo do tempo. Considerando valores médios de temperatura, o torrefador, mantido inicialmente em 281 (T₁), 321 (T₂), 344 (T₃) e 365 °C (T₄), estabilizou-se em 247 (T₁), 274 (T₂), 296 (T₃) e 308 °C (T₄), sendo essas consideradas as temperaturas de torrefação. Notou-se ainda que as diferenças entre as temperaturas inicial (tempo zero) e final do torrefador (temperatura estabilizada) aumentaram à medida em que aumentou a temperatura no torrefador, sendo de 34, 43, 48 e 57 °C. Como a temperatura inicial dos grãos foi sempre a ambiente, quanto maior a temperatura de torrefação, maior foi o gradiente térmico entre o torrefador e os grãos de café, ocorrendo, assim, maior transferência de calor para o produto, além de aumentar as perdas de calor por radiação para o meio, causando maior queda de temperatura no torrefador.

Diferentemente do que ocorreu no torrefador, onde a temperatura tendeu a se estabilizar, o processo de aquecimento dos grãos foi contínuo, de modo que a temperatura dos grãos tendeu a alcançar a temperatura do torrefador. Além disso, quanto maior a temperatura no torrefador, mais rápido foi o aquecimento dos grãos dentro do equipamento.

A temperatura medida na superfície da massa de grãos nos primeiros segundos do processo de torrefação obviamente não representa a condição térmica do grão como um todo, visto que esse não é um bom condutor de calor. Todavia, pelas elevadas temperaturas normalmente utilizadas na torrefação, o gradiente de temperatura entre a superfície e o interior do produto é muito elevado resultando numa taxa de transferência de energia também elevada, de modo que no final do processo de torrefação os valores se tornam semelhantes (ILLY & VIANI, 2005; HERNÁNDEZ et al., 2007).

A Figura 4.4 apresenta os valores observados e estimados da temperatura final da massa de grãos em função das temperaturas de torrefação, para os quatro níveis de torra realizados. Nesta figura, os valores estimados são também linhas que interligam pontos com mesmo nível de torra, ou isotorras, que neste caso foram caracterizadas por apresentarem perdas de massa semelhantes. Para este trabalho, as perdas de massa finais foram de 15,7 %, 17 %, 18,7 % e 21,2 % para as torras média clara, média, moderadamente escura e escura, respectivamente.

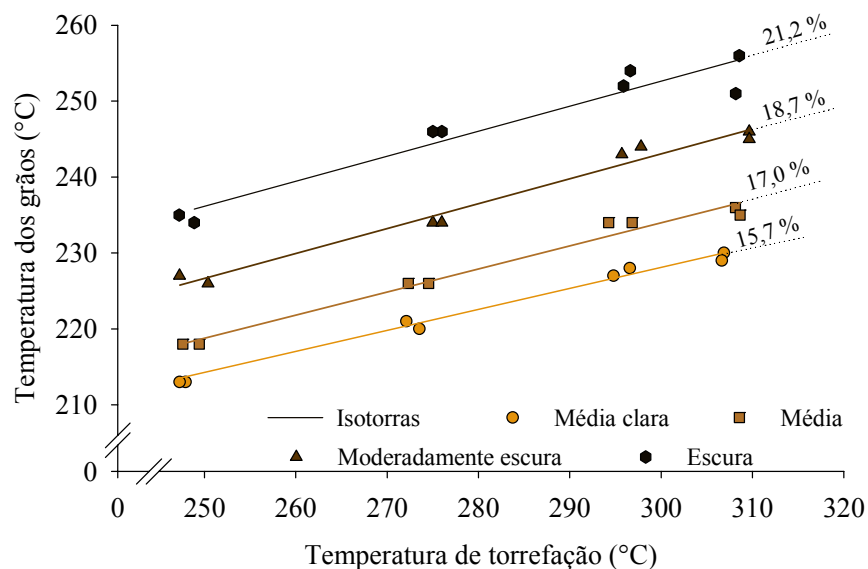


Figura 4.4. Valores observados e estimados da temperatura final da massa de grãos em função da temperatura de torrefação para diferentes níveis de torra de *Coffea Canephora*.

Nota-se pela Figura 4.4 que, dada a temperatura de torrefação, a temperatura final da massa de grãos teve relação direta com o ponto de torra dos grãos. Desta forma, os resultados encontrados neste trabalho ratificam a opinião geral de que esses

índices se correlacionam (SCHENKER, 2000). Além disso, como o ponto de torra foi definido por contraste de cor, esse trabalho concorda com a afirmação de Illy & Viani (1995) e Melo (2004) de que a temperatura final da massa de grãos está correlacionada com a intensidade da cor dos grãos de café.

Para todas as isotorras, a temperatura final da massa de grãos aumentou linearmente à medida que se elevou a temperatura de torrefação. Todavia, analisando os valores dos coeficientes angulares das equações ajustadas, Tabela 4.1, observa-se que o aumento na temperatura final da massa de grãos não foi proporcional ao aumento da temperatura de torra, tendendo a ser ligeiramente maior para as isotorras mais escuras. Isso explica a diferença na temperatura final da massa de grãos entre as isotorras média clara e escura, de 21,5 °C para a menor temperatura de torrefação e de 26,5 °C para a maior. Como as isotorras média clara e escura correspondem às perdas de massa de 15,7 % e 21,2 %, respectivamente, constata-se que a temperatura final da massa de grãos também teve relação direta com a perda de massa. Assim, para a mesma perda de massa (ponto de torra), a temperatura da massa de grãos foi maior à medida que se aumentou a temperatura de torrefação. Resultados semelhantes a estes foram relatados por Elías (2011), avaliando estas variáveis para a torra de *Coffea arabica* com o mesmo tipo de torrador.

Tabela 4.1. Equações ajustadas aos dados observados da temperatura final da massa de grãos (T_g) de um mesmo ponto de torra, em função da temperatura de torrefação (T_t)

Coloração da torra	Equação	R ² (%)	
Média Clara	$\hat{T}_g = 0,2849^* T_t + 142,64$	99,11	(4.1)
Média	$\hat{T}_g = 0,3043^* T_t + 142,72$	98,08	(4.2)
Moderadamente escura	$\hat{T}_g = 0,3280^* T_t + 144,66$	97,77	(4.3)
Escura	$\hat{T}_g = 0,3287^* T_t + 154,04$	93,18	(4.4)

*Significativo pelo teste “t” ($p\text{-valor} < 0,001$)

Nota-se, pela Tabela 4.1, que a variação da temperatura da massa de grãos foi descrita significativamente por polinômios de primeiro grau que possuem valores adequados para os coeficientes de determinação (maiores que 93 %) e significância de seus parâmetros pelo teste “t” ($p\text{-valor} < 0,001$).

Outra variável teve uma dependência direta com o ponto de torra foi o tempo final de torrefação (Figura 4.5).

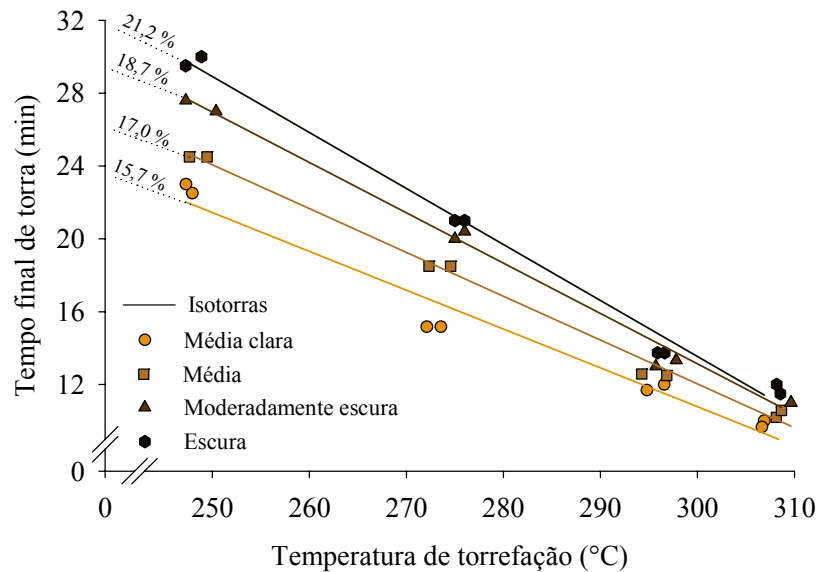


Figura 4.5. Valores observados e estimados do tempo final de torra em função da temperatura de torrefação para diferentes níveis de torra de *C. Canephora*.

Observa-se pela Figura 4.5 que o tempo de torra diminuiu linearmente à medida em que aumentou a temperatura de torrefação em todas as isotorras e, obviamente, foi menor para as torras mais claras. Nota-se ainda que a diferença de tempo entre as torras média clara e escura diminuiu com o aumento da temperatura de torrefação. A diferença de tempo entre as torras média clara e escura que, correspondem às perdas de massa de 15,7 % e 21,2 %, respectivamente, foi menor que 2 min para a temperatura de 308 °C e de 7 min para a menor temperatura. Sendo assim, por meio dessa análise, podem ser determinadas as taxas de perda de massa, que foram de 0,73; 2,01; 2,74 e 3,4 % min⁻¹, para as temperaturas de torrefação de 247, 278, 296 e 308 °C, respectivamente. Elías (2011) também observou variações muito semelhantes entre essas variáveis avaliando a torra de grãos de *C. arabica* nesse mesmo tipo de torrador, sugerindo que as duas espécies têm comportamentos semelhantes durante o processo de torra.

A dependência entre essas variáveis foi descrita satisfatoriamente por equações polinomiais de primeiro grau, que se ajustaram bem aos dados experimentais, resultando nos coeficientes de determinação maiores que 96 % e significância dos seus parâmetros pelo teste “t” (*p*-valor < 0,001), como pode-se

verificar na Tabela 4.2. Analisando os coeficientes angulares das equações ajustadas, verifica-se ainda que a variação do tempo final de torrefação em relação à temperatura do torrefador foi maior para as isotorras mais escuras.

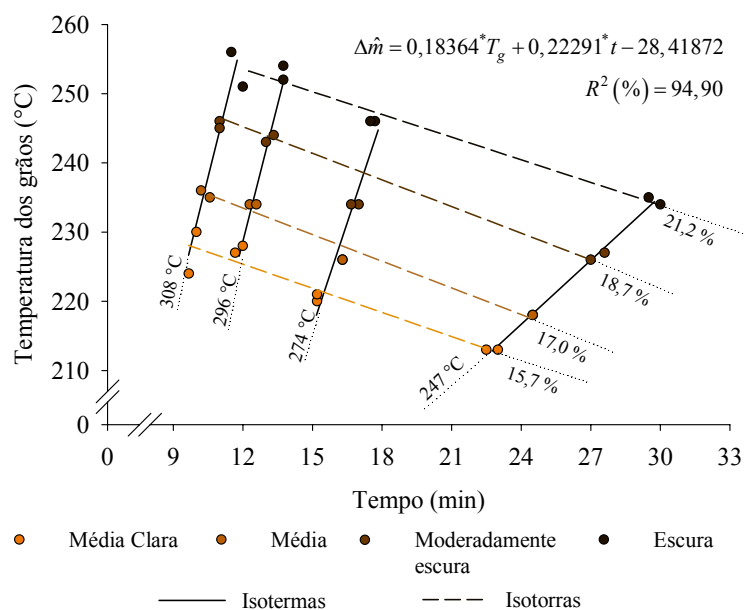
Tabela 4.2. Equações ajustadas aos dados observados do tempo (t) para se obter o mesmo ponto de torra, em função da temperatura de torrefação (T_t)

Coloração da torra	Equação	R ² (%)	
Média Clara	$\hat{t}_f = -0,2132^* T_t + 74,747$	96,80	(4.5)
Média	$\hat{t}_f = -0,2407^* T_t + 84,247$	99,40	(4.6)
Moderadamente escura	$\hat{t}_f = -0,2763^* T_t + 96,032$	99,11	(4.7)
Escura	$\hat{t}_f = -0,3075^* T_t + 105,779$	99,06	(4.8)

*Significativo pelo teste “t” (p -valor < 0,001)

Neste trabalho, as variáveis dependentes analisadas se mostraram diretamente relacionadas com o grau de torra. Entretanto, não existe um consenso na literatura de que essas variáveis analisadas individualmente possam ser utilizadas para definir o grau de torra. Enquanto Illy & Viani (1995) e Melo (2004) sugeriram que a cor e a perda de massa têm relação direta com o ponto torra, Franca et al. (2009) observaram que esses índices não são confiáveis quando analisados individualmente.

Assim, objetivou-se relacionar todas as variáveis analisadas, ou seja, perda de massa e temperaturas da massa de grãos e da torra, conforme pode ser verificado na Figura 4.6. Nesta figura, as isotermas são as linhas que interligam as torras feitas sob a mesma temperatura do torrefador, enquanto as isotorras são linhas que interligam pontos de torras semelhantes.



*Significativo pelo teste “t” (p-valor < 0,001)

Figura 4.6. Relação de dependência entre a temperatura da massa de grãos (T_g) e o tempo (t), para diferentes pontos de torra/perdas de massa (Δm) e temperaturas de torrefação de *C. canephora*.

Observa-se que o binômio tempo e temperatura da massa de grãos é linearmente dependente, para todas as isoterras e isotermas, definindo bem os níveis de torra feitos. Desta forma, neste trabalho, os pontos de torra tiveram correspondência direta com todas as variáveis analisadas (tempo, temperaturas e perda de massa). Essa constatação sugere que estas variáveis podem ser analisadas individualmente ou em conjunto para definir ou avaliar um processo de torrefação.

Nota-se que o tempo necessário para que a massa de grãos atingisse a temperatura final de torra aumentou com a elevação do grau de torra e com a redução da temperatura de torrefação, resultando na maior amplitude para a menor temperatura de torrefação. A relação existente entre o tempo de torra e a temperatura da massa de grãos é que define a quantidade de calor que será transferida para os grãos de café, e que, segundo Illy & Viani (1995), é o parâmetro mais importante do processo de torrefação. Possivelmente, as variações no tempo e na temperatura da massa de grãos, impostas pela variação da temperatura do torrefador, funcionem como fator compensatório, de modo que a quantidade de calor transferida para a massa de grãos seja semelhante para atingir o mesmo ponto de torra.

Como as variáveis tempo e temperatura da massa de grãos são dependentes, definindo o grau de torra e, conseqüentemente, a perda de massa, foi possível ajustar

uma equação que as relacionasse. A equação proposta (Figura 4.6) teve excelente ajuste aos dados observados, resultando num elevado coeficiente de determinação ($\approx 95,0\%$) e significância de todos os seus parâmetros pelo teste “*t*” ($p\text{-valor} < 0,001$).

Como observação experimental, relata-se que para as torras escuras, principalmente para as três maiores temperaturas de torrefação, foi possível observar, visualmente, a presença de óleo na superfície dos grãos torrados após o resfriamento, o que, segundo Schenker (2000), é indesejável como parâmetro de qualidade. Além disso, o acompanhamento do processo de torra para a temperatura de $308\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi notadamente mais difícil que as demais pela maior velocidade com que ocorreram as mudanças de cor dos grãos - fator de definição do ponto de torra - e dos outros indicadores utilizados, como a cor e odor da fumaça, as temperaturas do torrefador e da massa de grãos e as fases de estouro.

A Tabela 4.3 apresenta as avaliações do teste de bebida (teste de xícara) feitas para cada combinação de temperatura de torrefação e ponto de torra. Cada torra foi feita em duplicata (R_1 e R_2) e cada nota é uma média resultante da avaliação de três avaliadores. Além dessas, tem-se a nota da amostra testemunha, que foi torrada pelos próprios torradores da empresa contratada para fins de comparação com aquelas realizadas neste trabalho. De acordo com o protocolo utilizado para avaliação da qualidade dos grãos torrados de *C. canephora*, o café pode ser enquadrado por grupos de qualidade segundo sua nota (n), sendo que, para os de melhor qualidade tem-se: “razoável” ($40 \leq n < 60$), “médio” ($60 \leq n < 70$), “muito bom” ($70 \leq n < 80$), “fino” ($80 \leq n < 90$) e “excepcional” ($90 \leq n$).

Tabela 4.3 – Avaliação qualitativa pelo teste de xícara para as diferentes combinações de pontos de torra e temperatura de torrefação

Coloração da torra	Temperatura de torrefação							
	247 (°C)		274 (°C)		296 (°C)		308 (°C)	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
Média clara	70,50	72,25	74,75	73,50	75,50	76,25	70,25	60,50
Média	72,25	71,75	71,75	68,75	74,00	66,50	67,00	72,75
Moderadamente escura	66,00	51,00	68,25	73,50	72,25	62,00	51,50	68,50
Escura	62,00	66,25	54,50	56,75	60,75	53,75	65,75	54,50
Testemunha	63,00							

Levando-se em conta as notas qualitativas das duas repetições realizadas para cada ponto de torra, oriundas do teste de xícara (Tabela 4.3), nota-se que os grãos de *C. canephora* utilizados nesse experimento receberam sua melhor classificação, “muito bom”, quando torrados nas temperaturas de 247, 274 e 296 °C até o ponto de torra médio claro e, para a torra média, quando utilizada a temperatura de 247 °C. Assim, de modo geral, o café perdeu qualidade quando torrado na temperatura mais elevada, 308 °C, e à medida que se aumentou o grau de torra.

As principais variáveis envolvidas no processo de torrefação e que são usadas para definir a torra de melhor qualidade, normalmente são o ponto de torra, o tempo e a temperatura de torrefação. Mendes et al. (2001) buscaram otimizar o processo de torra para o *C. canephora*, relacionando as variáveis independentes temperatura inicial interna do tambor do torrefador e tempo de torra com as notas de vinte e cinco consumidores não treinados para os atributos de qualidade cor, aroma e sabor. Esses autores verificaram que os intervalos ótimos para a temperatura e tempo de torrefação foram de 225 a 230 °C e 22 a 28 min, respectivamente, que foram pontos de torra que resultaram na perda de massa de 17 %. Para a espécie *C. arabica*, Moura et al. (2007) verificaram que a melhor combinação entre o tempo e a temperatura de torrefação foi de 215 °C e 17,5 min. Já Elias (2011) verificou que as torras médias claras feitas nas temperaturas de 284, 305 e 335 °C, nos tempos de 15,7; 12,5 e 9,3 min, respectivamente, resultaram nas melhores avaliações pelo teste de bebida.

O setor cafeeiro do Brasil é historicamente conservador e tem marginalizado o *C. canephora* como de qualidade inferior ao *C. arabica*, dificultando avanços

tecnológicos e comerciais que visem a melhorias em toda sua cadeia produtiva. Um exemplo disso é que, até os dias de hoje, os critérios comumente utilizados para avaliar a qualidade dos grãos crus de *C. canephora* são os que dependem do seu aspecto físico, como uniformidade, tamanho, cor e a forma, visto que para este produto a avaliação pelo teste de xícara ainda não é uma prática corriqueira como acontece para o *C. arabica*. Uma das explicações é o fato de não ser usada no país uma metodologia de classificação padrão para o teste de bebida, visto que os classificadores, as cooperativas ou as empresas de classificação usam as mais diversas normativas de classificação, como é o caso deste trabalho, em que foi usado um protocolo de classificação de uma empresa norte-americana.

Essa diversificação e o fato de existirem poucos profissionais capacitados para fazer com eficiência o teste de xícara para o *C. canephora* e esta ser uma análise totalmente subjetiva podem ser as explicações para a grande amplitude das notas dadas pelos avaliadores apresentadas na Tabela 4.3. Pode-se observar que a nota da amostra testemunha, torrada pelos próprios classificadores, foi uma das mais baixas. Além disso, de modo geral, a variabilidade das notas foi alta entre as repetições da mesma torra, de modo que, para cinco delas, ocorreu uma diferença maior que 9 pontos. Essa diferença foi considerada muito alta, visto que uma diferença de 10 pontos mudaria obrigatoriamente o café de grupo qualitativo. A essas diferenças, também poderiam ser atribuídas a presença de defeitos (grãos ardidos, verdes, boias, carunchados, entre outros) na amostra que foi provada e que são comuns de se encontrar em sacarias comerciais da espécie *C. canephora*, visto que, na sua colheita e processamento são aplicados menores cuidados e tecnologias pelos produtores. Todavia, na preparação das amostras a serem torradas (para este trabalho) foram tomados alguns cuidados para se obter uma torra o mais homogênea possível, como restrição do tamanho dos grãos ($14 < \# < 17$), além de cata e recata manual da grande maioria dos defeitos presentes na massa de grãos utilizada no processo de torra.

Entretanto, por mais que tenha havido inconsistências nas notas de alguns pontos de torra, foi possível apontar combinações que resultaram bebidas de boa qualidade. Desta forma, acredita-se que o teste de xícara para o *C. canephora* possa vir a ser uma ferramenta de comercialização confiável, como é para o *C. arabica*.

4.3.2 Variação de algumas características físicas e mecânicas da massa de grãos de *C. canephora* durante o processo de torrefação

Na Figura 4.7 estão apresentados os valores do teor de água dos grãos de *C. canephora* observados durante o processo de torrefação, em relação à perda de massa (Figura 4.7A), tempo de torrefação (Figura 4.7B) e temperatura da massa de grãos (Figura 4.7C).

Nota-se que, independentemente da temperatura de torrefação utilizada, o teor de água variou na mesma proporção da perda de massa dos grãos, até valores próximos ao ponto de torra médio claro, tendendo à estabilidade a partir deste ponto. Essa tendência já era esperada, uma vez que na primeira etapa do processo de torrefação a perda de massa é constituída basicamente de água e de alguns componentes voláteis de massa, cuja perda é pouco expressiva (SIVETZ & DESROSIER, 1979). Após atingir o ponto de torra médio claro, o teor de água variou entre 1,5 % e 0,4 %, sendo ligeiramente maior para as temperaturas de torrefação mais elevadas. Valores dessa magnitude e tendência de variação também foram observados por Geiger (2004), Alessandrini et al. (2008), Elías (2011), entre outros.

O teor de água é sempre maior que zero porque o vapor d'água é continuamente gerado nas reações de pirólise (ILLY & VIANI, 1995). Além disso, os maiores valores observados para as temperaturas de torrefação mais elevadas, possivelmente, são devidos ao fato de que a taxa com que ocorrem as reações pirolíticas é maior para essas temperaturas, fazendo com que maior quantidade de gases e vapor d'água sejam formados no interior dos grãos. De fato, o aumento na temperatura de torrefação proporcionou redução mais expressiva no tempo necessário para se retirar a mesma quantidade de água do interior dos grãos, Figura 4.7B, reduzindo o tempo final de torra.

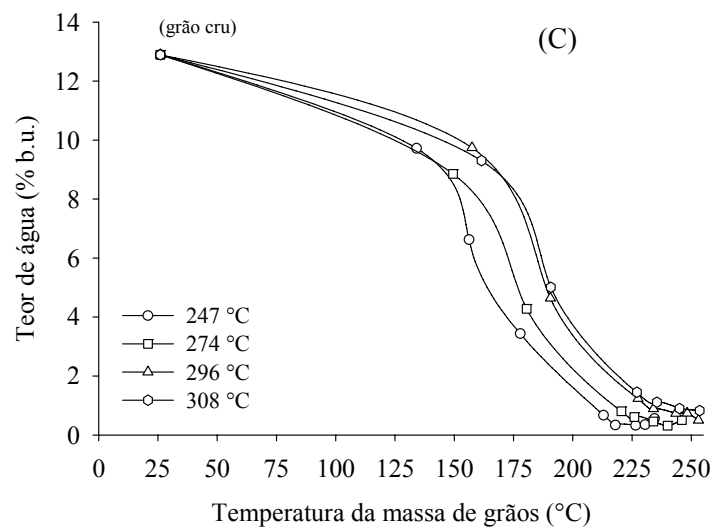
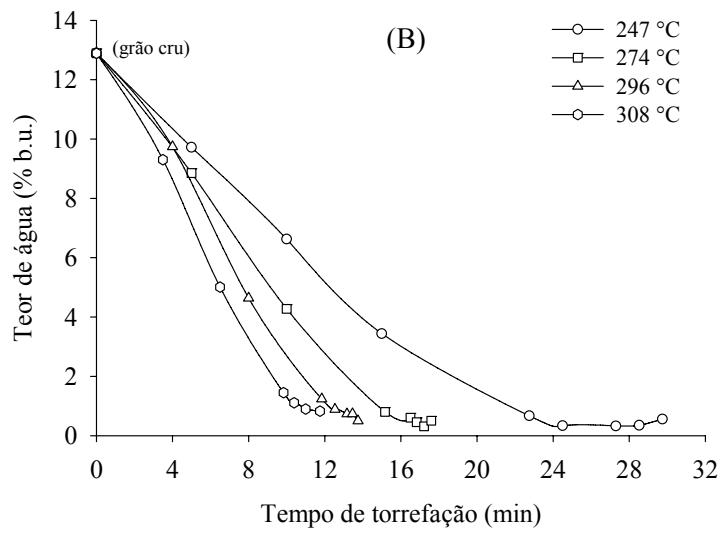
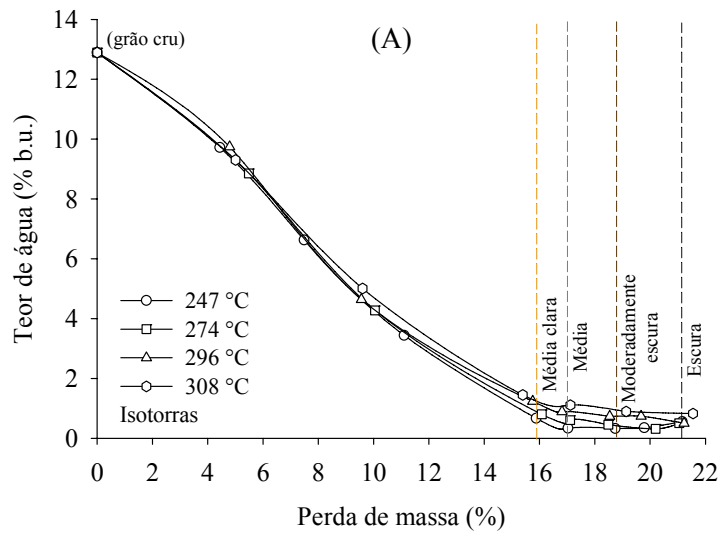


Figura 4.7. Variação do teor de água dos grãos de *C. canephora* durante o processo de torra em relação à perda de massa (A), tempo (B) e temperatura da massa de grãos (C), para as temperaturas de torrefação de 247, 274, 296 e 308 °C.

O teor de água teve tendência diferente quando relacionado com a temperatura da massa de grãos (Figura 4.7C). Como o gradiente térmico entre os grãos crus e o torrefador era muito elevado, os grãos tiveram aumento brusco de temperatura nos primeiros instantes do processo de torrefação, conforme discutido anteriormente (Figura 4.3). Esse aumento fez com que os grãos apresentassem uma elevação de temperatura desproporcional à perda de água no início do processo. Além disso, como a temperatura alcançada pela massa de grãos para um mesmo ponto de torra foi maior para as maiores temperaturas de torrefação (Figura 4.6), nota-se que, para perder uma mesma quantidade de água, a temperatura da massa de grãos foi maior para as temperaturas de torra mais elevadas. Assim, confirma-se a condição de que a quantidade de calor transferida para os grãos, para atingir o mesmo ponto de torra, é praticamente a mesma, de modo que a redução do tempo é compensada pelo aumento da temperatura da massa de grãos, com o aumento da temperatura de torrefação.

Como o teor de água tende à estabilidade após a etapa de secagem, não se observou uma relação definida deste índice com o ponto de torra e, conseqüentemente, com as avaliações qualitativas feitas pelo teste de xícara.

A Figura 4.8 apresenta os valores observados dos índices de expansão volumétrica dos grãos de *C. canephora* durante o processo de torrefação, em relação à perda de massa (Figura 4.8A), tempo de torrefação (Figura 4.8B) e temperatura da massa de grãos (Figura 4.8C).

Nota-se que o índice de expansão volumétrica da massa de grãos foi maior para as torras mais escuras. Para o mesmo grau de torra, os valores desse índice foram ligeiramente inferiores para a temperatura de torrefação de 247 °C, para as torras mais claras, aproximadamente os mesmos para as demais temperaturas de torrefação. Desta forma, a expansão volumétrica ocorrida na massa de grãos foi pouco influenciada pela temperatura de torrefação e próxima da torra “escura”, alcançando um valor máximo médio de 71 %.

Schenker (2000) verificou que altas temperaturas de torrefação proporcionam maior expansão final dos grãos devido ao maior acúmulo de poros e microporos na parede celular em relação àqueles torrados em baixas temperaturas, para um mesmo grau de torra. Todavia, os resultados encontrados neste trabalho sugerem que o efeito da temperatura sobre a expansão final dos grãos seja minimizado para as torras mais escuras.

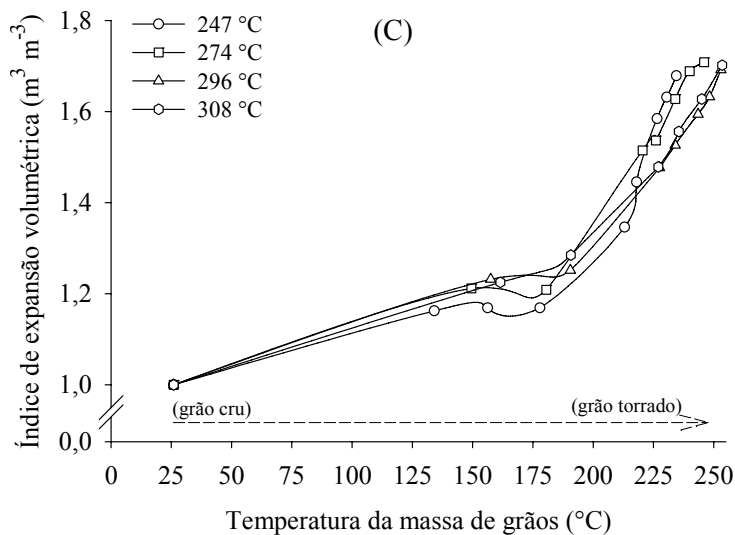
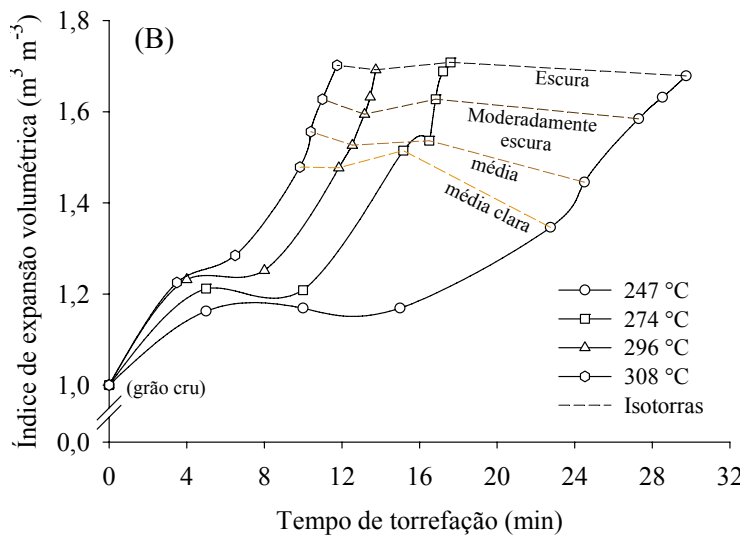
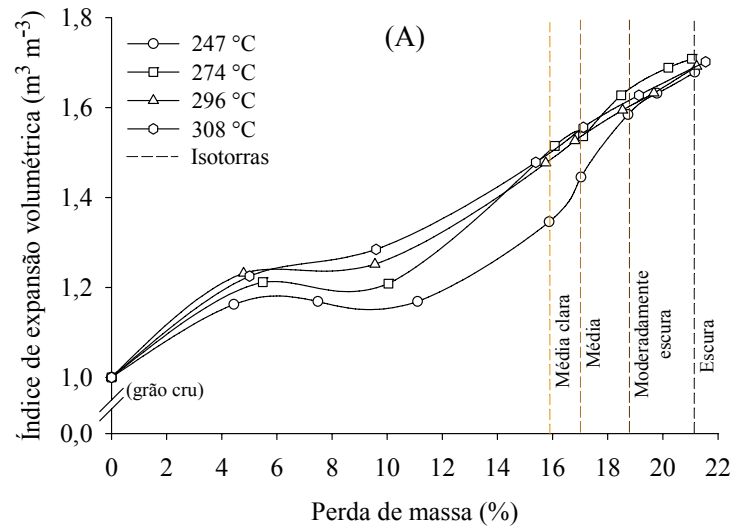


Figura 4.8. Variação do índice de expansão volumétrica dos grãos de *C. canephora* ao longo do processo de torra em relação à perda de massa (A), ao tempo (B) e à temperatura da massa de grãos (C), para as temperaturas de torrefação de 247, 274, 296 e 308 °C.

Considerando-se, principalmente, o estágio final do processo de torra, a dependência do índice de expansão volumétrica para com as variáveis analisadas foi mais evidenciada para o tempo. É possível observar que o tempo exigido para se atingir mesmo volume na massa de grãos reduziu, gradualmente, à medida que se elevou a temperatura de torrefação.

Ainda analisando a Figura 4.8, observa-se que o índice de expansão volumétrica variou de forma similar independentemente da variável analisada. Independente da temperatura de torrefação ocorreu três fases distintas nos conjuntos de dados observados. Houve uma rápida expansão inicial, assim que o produto foi inserido no torrefador, a partir desta expansão o volume praticamente não variou, apesar dos grãos continuarem perdendo massa, e na sequência, ocorreu um aumento linear de volume. Essas fases distinguem bem as duas etapas iniciais do processo de torrefação, ou seja, a secagem e a torrefação propriamente dita.

As duas fases iniciais referem-se à etapa de secagem. Essa é uma etapa endotérmica do processo, de modo que a energia transferida para os grãos de café é utilizada para evaporar a água presente nos grãos, não ocorrendo perda de matéria seca. O aumento rápido de volume que ocorreu na massa de grãos assim que se iniciou o processo de torra, é devido ao elevado gradiente térmico entre os grãos e o torrefador, que fez com que se formasse, rapidamente, uma elevada quantidade de vapor d'água no interior do grão, aumentando o volume.

O aumento mais acentuado do volume na fase seguinte é característica da etapa de torrefação. Esta é uma etapa exotérmica do processo em que toda a energia adicionada aos grãos é usada nas reações químicas (principalmente pirolíticas) e que confere sabor e aroma ao produto. Durante essas reações, há grande formação de gases e água no interior dos grãos (principalmente CO₂), pelo consumo de matéria seca, fazendo com que o volume do produto aumente na mesma proporção.

Dutra et al. (2001) e Franca et al. (2009), ao torrar grãos de *C. arabica*, verificaram variações descontínuas na perda de massa quando relacionada com o tempo e, também, atribuíram à mudança da etapa de secagem para a de torrefação. Assim, há indicação de que a análise da expansão volumétrica durante o processo de torra também pode ser usada para avaliar o ponto de torra e o processo de torrefação como um todo.

Alguns autores atribuem à temperatura alcançada pela massa de grãos um indicador do fim da etapa endotérmica e início da exotérmica. Todavia, não existe

consenso quanto a essa temperatura, sendo relatados valores como 130 °C (MWITHIGA & JINDAL, 2003), 140 °C (RAEMY & LAMBELET, 1982) e 160 °C (ILLY & VIANI, 1995). Se for considerado que a expansão dos grãos só ocorre depois de iniciadas as reações exotérmicas, de modo geral, pelo observado neste trabalho, pode-se afirmar que essa temperatura seria maior que 180 °C, que foi a menor temperatura em que se observou que o volume voltou a aumentar depois da etapa de secagem, mas não seria possível fixar um valor.

Como consequências da perda de água na etapa de secagem e da perda de matéria seca e da expansão dos grãos de café na etapa de torrefação, houve redução expressiva da massa específica aparente durante o processo de torrefação (Figura 4.9).

Nota-se que, independentemente da temperatura de torrefação utilizada, houve redução em mais de 50 % na magnitude da massa específica aparente quando se consideram os valores dos pontos de torra escuros em relação ao grão cru, que era de 709,6 kg m⁻³. Variações dessa magnitude também foram relatadas por Elías (2011), Illy & Viani (1995), Mwithiga & Jindal (2003), Moura et al. (2007), entre outros.

Assim como no índice de expansão volumétrica, a massa específica aparente foi pouco influenciada pela temperatura de torrefação. Os valores das amostras torradas na temperatura de 247 °C foram superiores àquelas com pontos de torra correspondentes, torradas nas temperaturas mais elevadas, que praticamente não diferiram entre si. Essa observação vale principalmente para as torras mais claras, pois, à medida que se torrou o café até torras mais escuras, a massa específica aparente foi próxima ou a mesma para todas as temperaturas de torrefação, alcançando o valor médio final de 334,3 kg m⁻³.

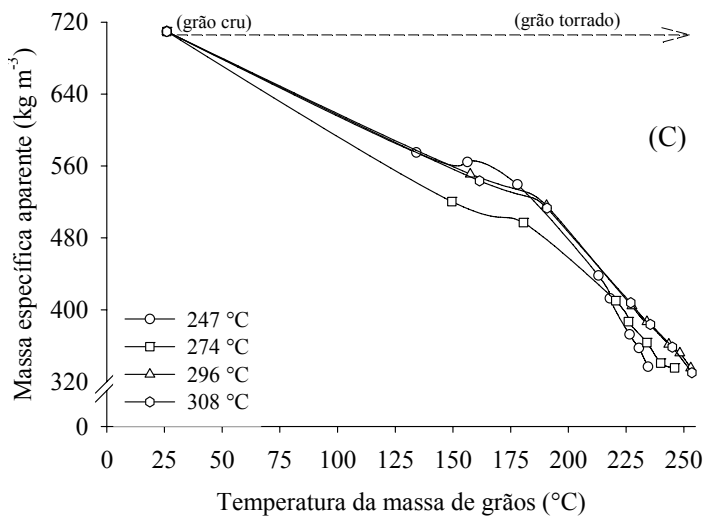
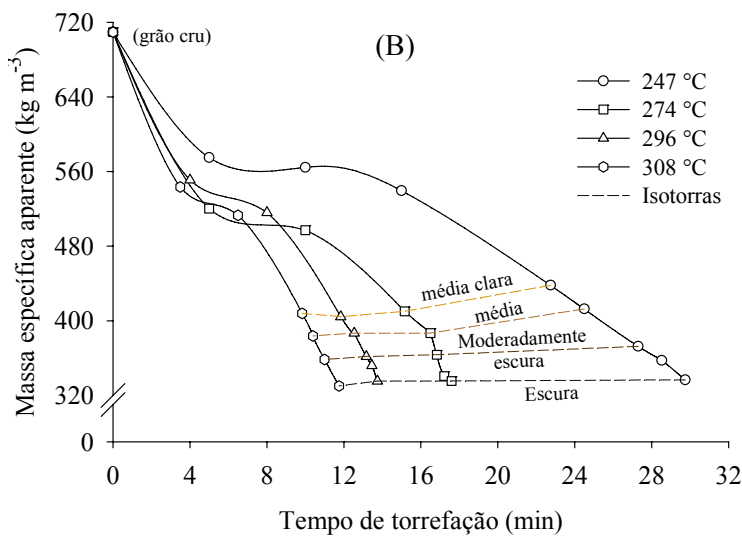
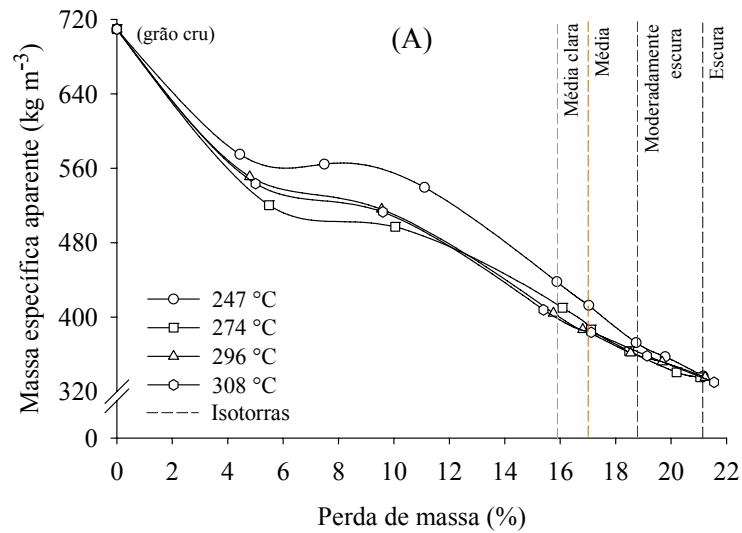


Figura 4.9. Variação da massa específica aparente dos grãos de *C. canephora* ao longo do processo de torra em relação à perda de massa (A), ao tempo (B) e à temperatura da massa de grãos (C), para as temperaturas de torrefação de 247, 274, 296 e 308 °C.

Mwithiga & Jindal (2003) avaliaram a variação da massa específica de grãos de *C. arabica* durante o processo de torrefação utilizando temperaturas de torrefação de 200 a 240 °C e verificaram que os valores alcançados foram maiores para as menores temperaturas no final do processo de torra. Como as temperaturas de torrefação utilizadas por esses autores são inferiores às usadas neste trabalho, pode-se dizer que a diferença da massa específica observada neste trabalho para a temperatura de 247 °C, em relação às demais, pode ser mais pronunciada quando se utilizam menores temperaturas de torra.

O aumento da temperatura de torrefação influenciou, principalmente, a velocidade com que ocorreram as variações da massa específica durante a torrefação, mas os valores alcançados para o mesmo ponto de torra foram, de modo geral, semelhantes. Os resultados sugerem que a massa específica aparente terá valores semelhantes quando o produto atingir determinada temperatura, independentemente da temperatura de torrefação utilizada.

Ainda de acordo com a Figura 4.9, nota-se que, para as variáveis analisadas (perda de massa, tempo ou temperatura da massa de grãos), a massa específica aparente teve três fases distintas, ou seja, redução rápida, seguida de estabilização e de redução proporcional à variação da variável independente. A essa tendência podem ser atribuídas as mudanças das etapas de torrefação, conforme discutido anteriormente.

Ao comparar os resultados da massa específica aparente (Figura 4.9), com aqueles da avaliação de qualidade pelo teste de xícara (Tabela 4.3), nota-se que há correspondência entre esses dados, de modo que os maiores valores de massa específica aparente correspondem justamente às amostras que obtiveram maior nota pelo teste de xícara. Sugere-se que essa característica física possa ser usada como indicador de qualidade para o café torrado. Os valores da massa específica aparente que correspondem às torras que receberam as melhores notas estão entre 404,3 e 438,0 kg m⁻³.

Os valores dos índices de cor, CIE L^* , a^* e b^* , observados ao longo do processo de torrefação e para as temperaturas de torra utilizadas estão apresentados na Figura 4.10. As isotorras foram inseridas na Figura 4.10B apenas para o índice de cor L^* para facilitar seu entendimento. Nessa figura, os pontos dos índices a^* e b^* de tempos correspondentes à L^* , também são pertencentes ao mesmo ponto de torra.

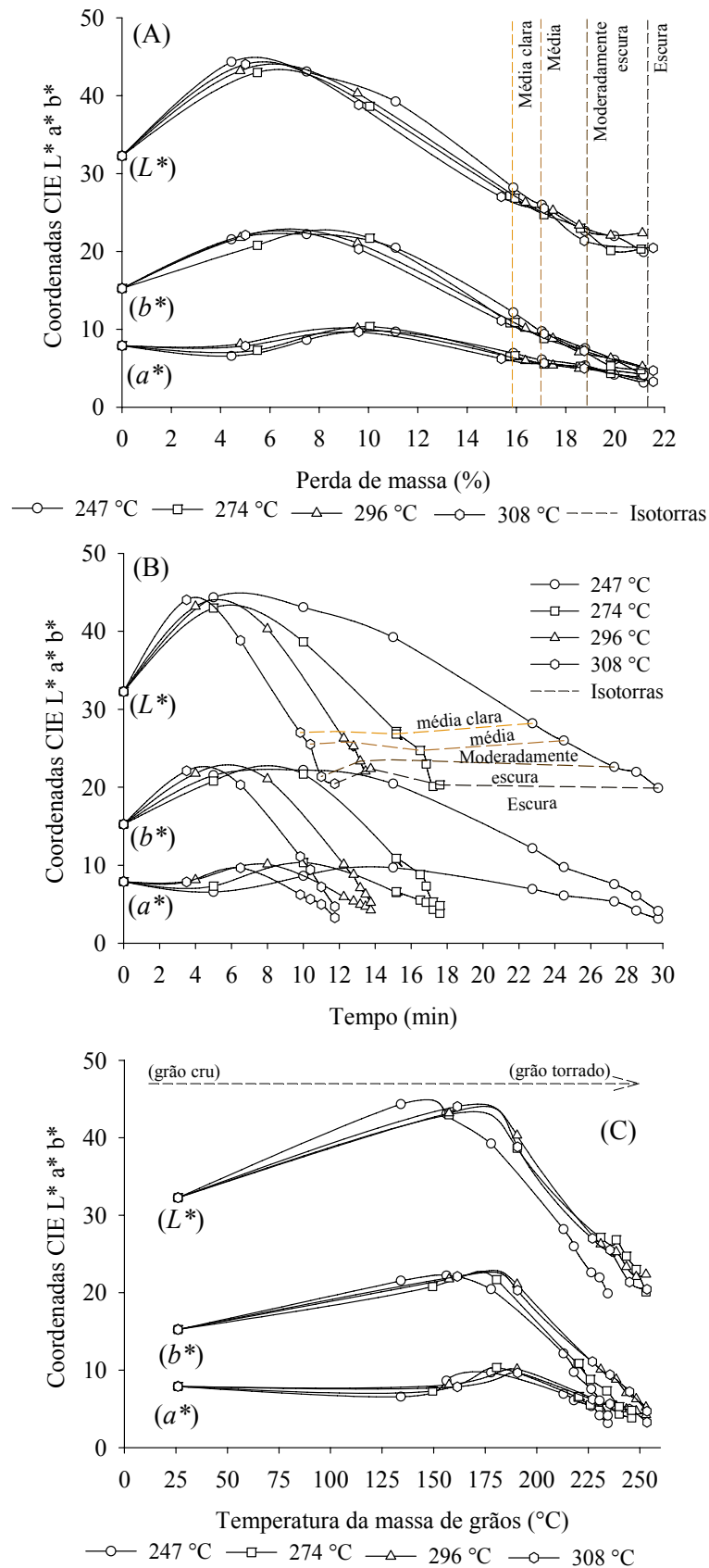


Figura 4.10. Variação dos índices de cor, CIE L^* , a^* e b^* dos grãos de *C. canephora* ao longo do processo de torra em relação à perda de massa (A), ao tempo (B) e à temperatura da massa de grãos (C), para as temperaturas de torrefação de 247, 274, 296 e 308 °C.

Nota-se pela Figura 4.10 que para todas as temperaturas de torrefação (247, 274, 296 e 308 °C) e para as variáveis independentes perda de massa, tempo e temperatura da massa de grãos, os valores dos coeficientes L^* e b^* aumentaram assim que se iniciou processo de torrefação, atingiram valores máximos (picos) e diminuíram continuamente até o final da torra. Os valores da coordenada a^* tiveram tendência semelhante, diferindo pelo fato de no início do processo de torrefação, esse índice ter-se mantido invariável, fazendo com que a ocorrência de seu valor máximo fosse retardado em relação aos demais. De modo geral, os valores máximos ocorreram primeiramente na coordenada L^* , seguido da b^* e da a^* .

Os valores de a^* e b^* tenderam à igualdade à medida em que aumentou o grau de torra, alcançando valores próximos a zero, característica de corpos negros. Além disso, os valores das três coordenadas foram pouco influenciados pela temperatura de torrefação, inclusive ao atingir o valor máximo. A temperatura de torrefação influenciou basicamente a velocidade com que as mudanças na cor ocorreram, mas não sua magnitude.

Possivelmente, o aumento inicial nos valores das coordenadas L^* , a^* e b^* , referentes à cor dos grãos crus, seja devido à dependência dessa propriedade ao teor de água do produto, de modo que, quanto mais úmido o produto, menores são os valores desses índices. Como a primeira etapa do processo de torrefação é a secagem, justifica-se o aumento inicial dos valores das coordenadas L^* , a^* e b^* . Quanto à perda de massa, os valores máximos ocorreram em torno de 6 %, para a coordenada L^* , 8 % para a coordenada b^* e 10 % para a coordenada a^* , indicando que esses índices começaram a diminuir antes que o produto estivesse completamente seco, já que o teor de água inicial dos grãos era de 12,89 % b.u..

A redução das coordenadas L^* , a^* e b^* é esperada durante o processo de torra e sua ocorrência pode ser indicativo de que já ocorreram reações químicas características da etapa de torrefação na etapa de secagem. Mwritinga & Jindal (2003) observaram tendências semelhantes nos índices de cor dos grãos de café durante o processo de torrefação. Esses autores relataram que o produto teve valores máximos para os índices de cor quando sua temperatura atingiu 130 °C e associaram a ocorrência desses picos ao início das reações químicas no produto. Neste trabalho, os valores máximos das coordenadas L^* , a^* e b^* , ocorreram quando a temperatura da massa de grãos atingiu aproximadamente 180 °C (Figura 4.10C), que coincide com o valor da temperatura sob a qual massa de grãos começou a se expandir

continuamente, observado na Figura 4.7C. A exceção foi para temperatura de pico das coordenadas L^* e b^* quando os grãos foram torrados na temperatura de 308 °C, que foi em torno de 150 °C.

Ainda de acordo com a Figura 4.10, é possível identificar as faixas de variação das coordenadas L^* , a^* e b^* , que caracterizam cada ponto de torra. Os valores das coordenadas que caracterizam as torras média clara, média, moderadamente escura e escura variaram respectivamente de 28,9 a 26,5; 26,2 a 24,8; 24,6 a 22,1; e de 22,4 a 18,8; para L^* , 7,0 a 6,0; 6,0 a 5,1; 5,6 a 4,9 e de 4,5 a 3,0 para a^* e de 12,6 a 10,3; 10,1 a 8,1; 8,2 a 6,4 e 5,5 a 3,8 para b^* .

As torras médias claras, para as temperaturas de 247, 274 e 296 °C e a média para a temperatura de 247 °C foram as que tiveram melhores notas na avaliação pelo teste de xícara (Tabela 4.3). Todavia, não foi possível segregar faixas de valores para as coordenadas L^* , a^* e b^* que contemplassem apenas os pontos de torra que foram bem avaliados, pois algumas amostras que foram torradas até o mesmo ponto de torra, mas em condições (principalmente temperaturas de torrefação) que não foram bem avaliados, tiveram resultados semelhantes para a cor. Resultados semelhantes também foram observados por Vasconcelos (2005) que mostrou o um café (*C. arabica*) de boa qualidade torrado até o ponto de torra claro (30 min a 200 °C) teve valores de luminosidade semelhantes a um café de baixa qualidade torrado até o ponto de torra escuro (2 h a 200 °C).

Mendes et al. (2001) observaram que o grau de torra ótimo para o *C. canephora* corresponde a índices de cor que variaram de 40,69 a 37,05 para L^* ; 4,15 a 2,29 para a^* e de 6,29 a 2,70 para b^* . Comparando os resultados desses autores com os observados neste trabalho, nota-se que os valores das coordenadas L^* , a^* e b^* não seriam correspondentes a um mesmo grau de torra e nem àquelas amostras de boa qualidade, indicando que fatores como variedade, tipo de torrador ou temperatura de torrefação podem interferir na caracterização final da cor. Assim, os índices de cor não puderam ser usados, individualmente, para definir o ponto de torra ideal para o café, como concluíram Franca et al. (2009).

4.4 CONCLUSÕES

Diante do apresentado e nas condições em que foi realizado o experimento, pode-se concluir que:

- O ponto de torra e a perda de massa têm dependência direta da temperatura final da massa de grãos;
- A temperatura final da massa de grãos aumenta à medida que se obtém torras mais escuras, e, para o mesmo ponto de torra, aumenta linearmente à medida que se aumenta a temperatura de torrefação;
- O tempo para se atingir o mesmo ponto de torra diminui linearmente à medida em que se aumenta a temperatura de torrefação.
- A diferença de tempo entre os pontos de torra (média clara e escura, por exemplo) diminui com o aumento da temperatura de torrefação;
- As taxas de perda de massa aumentam com a elevação da temperatura de torrefação;
- A perda de massa é linearmente dependente da temperatura final da massa de grãos e do tempo, independentemente da temperatura de torrefação, de modo que o ponto de torra pode ser determinado conhecendo-se essas variáveis;
- O teor de água da massa de grãos diminui na mesma proporção em que ocorre a perda de massa, até atingir a torra média clara, mantendo-se invariável a partir deste ponto;
- Distinguem-se três fases durante a expansão volumétrica, durante o processo de torrefação: no primeiro observa-se um rápido aumento volumétrico, aumento brusco no início, seguido da fase de estabilização do volume e, por último o aumento contínuo até o final do processo de torrefação.
- Assim como o índice de expansão volumétrica, a massa específica aparente possui três fases distintas durante o processo de torrefação, todavia há uma diminuição desse índice.
- Os valores das coordenadas L^* e b^* aumentam assim que iniciado o processo de torrefação, até atingirem valores máximos (picos) e diminuem, continuamente até o final da torra. Os valores da coordenada a^* tendem, de forma semelhante, diferindo pelo fato de, no início do processo de torrefação, esse índice se mantém invariável, fazendo com que a ocorrência de seu valor máximo é retardado em relação aos demais;

→ A temperatura de torrefação exerce pouca influência sobre as características físicas analisadas; e

→ À exceção da massa específica aparente, nenhuma das propriedades físicas analisadas tem correspondência com a avaliação de qualidade pelo teste de xícara.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESSANDRINI, L.; ROMANI, S.; PINNAVAIA, G.; DALLA ROSA, M. Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. **Analytica Chimica Acta**, v. 625 (1), p. 95 -102, 2008.

ANDRIOT, I.; LE QUÉRÉ, J. L.; GUICHARD, E. Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity. **Food Chemistry**, v. 85 (2), p. 289 - 294, 2004.

BAGGENSTOSS, J. **Coffee Roasting and Quenching Technology: Formation and Stability of Aroma Compounds**. Tese de Doutorado - Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (Eidgenoessische Technische Hochschule Zuerich - ETH), Zurique, Suíça, 2008.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análises de sementes**. Brasília, 2009, 399 p.

CAIXETA, G. Z. T. Economia cafeeira, mercado de café, tendências e perspectivas. **In: I Encontro sobre Produção de Café com Qualidade**. Viçosa, MG: UFV, Departamento de Fitopatologia, 1999. 259 p.

CLARKE, R. J.; MACRAE, R. **Coffee, Volume 2: Technology**. 1ª Ed. Elsevier Applied Science, London, 1987.

DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; MENEZES, H. C.; SANTOS, M. H.; GOUVÊ, C. M. C. P. Effect of Processing and Roasting on the Antioxidant Activity of Coffee Brews. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25 (2), p; 387 - 393, 2005.

DUTRA, E. R., OLIVEIRA, L. S., FRANCA, A. S., FERREZ, V. P., AFONSO, R. J. A preliminary study on the feasibility of using the composition of coffee roasting exhaust gas for the determination of the degree of roast. **Journal of Food Engineering**, v. 47 (3), p. 241 - 246, 2001.

ELÍAS, G. A. V. **Avaliação das propriedades físicas e qualidade do café em diferentes condições de torrefação**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (MG), 2011, 98 p.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, R. C. S.; AGRESTI, P. C. M. A; AUGUSTI, R. A preliminary evaluation of the effect of processing temperature on coffee roasting degree assessment. **Journal of Food Engineering**, v. 92 (3), p. 345 - 352, 2009.

GEIGER, R. **Development of coffee bean structure during roasting: investigations on resistance and driving forces**. Tese de Doutorado - Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (Eidgenoessische Technische Hochschule Zuerich – ETH), Zurique, Suíça, 2004.

- HASHIM, L.; CHAVERON, H. Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting. **Food Research International**, v. 28 (6), p. 619 - 623, 1995.
- HERNÁNDEZ, J. A.; HEYD, B., IRLES, C., VALDOVINOS, B., TRYSTRAM, G. Analysis of the heat and mass transfer during coffee batch roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 78 (4), p. 1141 - 1148, 2007.
- HERNÁNDEZ, J. A.; HEYD, B., TRYSTRAM, G. On-line assessment of brightness and surface kinetics during coffee roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 87 (3), 314 - 322, 2008.
- ILLY, A.; VIANI, R. Espresso coffee: The chemistry of quality. Academic Press Limited: London, 1ª Ed., 1995, 253 p.
- ILLY, A.; VIANI, R. Espresso coffee: The chemistry of quality. Academic Press Limited: London, 2ª Ed., 2005, 398 p.
- MELO, W. L. B.; A importância da informação sobre do grau de torra do café e sua influência nas características organolépticas da bebida. **Comunicado Técnico n° 58**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, São Carlos (SP) 2004.
- MENDES, L. C.; MENEZES, H. C.; APARECIDA, M.; SILVA, A. P. Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora* Conillon) using acceptability tests and RSM. **Food Quality and Preference**, v. 12 (2), p. 153 - 162, 2001.
- MOURA, S. C. S. R.; GERMER, S. P. M.; ANJOS, V. D. A; MORI, E. E. M.; MATTOSO, L. H. C.; FIRMINO, A.; Influência dos parâmetros de torração nas características físicas, químicas e sensoriais do café arábica puro. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10 (1), p. 17 - 25, 2007.
- MWITHIGA, G.; JINDAL, V. K. Physical changes during coffee roasting in rotary conduction-type heating units. **Journal of Food Process Engineering**, v. 26 (6), p. 543 - 558, 2003.
- NEHRING, U. P.; MAIER, H. G. Indirect determination of the degree of roast in coffee. **Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung**, v. 195 (1), p. 39 - 42, 1992.
- RAEMY, A.; LAMBELET, P. A calorimetric study of self-heating in coffee and chicory. **Journal of Food Technology**, v. 17 (4), p. 451 - 460, 1982.
- SCHENKER, S. **Investigations on the hot air roasting of coffee beans**. Dissertação de Doutorado - Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (Eidgenoessische Technische Hochschule Zuerich – ETH), Zurique, Suíça, 2000.
- SILVA, G. V.; Degustação de Café Torrado e Moído: Mapeamento do Processo de Torra. Curso de Qualificação de Classificadores de Café, Módulo IV. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Viçosa (MG), 2011.
- SIQUEIRA, H. H.; ABREU, C. M. P. Composição Físico-química e Qualidade do Café Submetido a Dois Tipos de Torração e com Diferentes Formas de Processamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30 (1), p. 112-117, 2006.
- SIVETZ, M.; DESROSIER, N. W. **Coffee technology**. AVI Publishing Company Inc., Westport, Connecticut, 1979, 716 p.
- VASCONCELOS, A. L. **Caracterização de grãos defeituosos de café quanto a aspectos físico-químicos e teores de amins, para diversos graus de torração**.

Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2005, 101 p.

CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os resultados obtidos nas condições em que foi realizado este trabalho, relata-se como principais conclusões que:

(Propriedades higroscópicas)

- O teor de água de equilíbrio higroscópico dos frutos de *C. canephora* é diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento de temperatura para o mesmo valor de umidade relativa;
- O modelo Sigma Copace é o que melhor descreve a variação dos teores de água de equilíbrio dos frutos de *C. canephora* em função da temperatura e umidade relativa do ar;
- A histerese, independentemente da temperatura, é mais pronunciada para umidades relativas do ar entre 65 % e 75 %;
- Os valores do calor isostérico integral e da entropia diferencial de sorção aumentam com a redução do teor de água, sendo aqueles obtidos por dessorção sempre maiores que aqueles de adsorção, para um mesmo teor de água; e
- A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo os processos de dessorção e adsorção da água em frutos de *C. canephora* controlados pela entropia.

(Propriedades físicas)

- O teor de água tem influência sobre as propriedades gravimétricas, os fatores de forma, a porosidade e o ângulo de repouso, com redução dos seus índices durante a secagem;

- Menores teores de água implicam na redução das dimensões características (comprimento, largura e espessura) e diâmetro geométrico, tendendo a estabilizarem-se na faixa de teores de água entre 0,42 e 0,68 (b.s.). As reduções são maiores para menores dimensões;
- Os fatores de forma, com exceção da relação superfície-volume, reduzem com o teor de água. Estes fatores tendem à estabilidade à semelhança do que se observa para as reduções das dimensões características principais;
- A contração volumétrica aparente dos frutos é maior que a unitária, mas ambas não variaram com a temperatura do ar de secagem;
- Um polinômio de terceiro grau é o modelo que melhor se ajusta aos dados observados experimentalmente do índice de contração volumétrica unitária e aparente em relação ao teor de água, sendo o modelo recomendado para descrição desse fenômeno; e
- O polinômio recomendado pode ser utilizado com seus coeficientes em função da temperatura para descrição da contração volumétrica na faixa de temperatura de secagem entre 40 e 60 °C.

(Cinética de secagem)

- Os modelos de Midilli, Dois Termos e Page são os que melhor se ajustam aos dados observados da cinética de secagem em camada fina dos frutos de *C. canephora*, sendo os recomendados para representação desse fenômeno;
- Pela sua maior simplicidade e pela dependência de seus coeficientes em função da temperatura, o tradicional modelo de Page pode ser selecionado para descrição das curvas de secagem dos frutos de *C. canephora*;
- O coeficiente de difusão efetivo dos frutos de *C. canephora* aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem;
- A dependência do coeficiente de difusão efetivo à temperatura é satisfatoriamente descrita pela Equação de Arrhenius, cujo ajuste possibilita a determinação da energia de ativação para desencadeamento do processo difusivo; e
- Os valores das propriedades termodinâmicas avaliadas variam com a elevação da temperatura de secagem, para a faixa de 40 a 60 °C.

(Torrefação)

- O ponto de torra e a perda de massa têm dependência direta da temperatura final da massa de grãos;
- A temperatura final da massa de grãos aumenta à medida que se obtêm torras mais escuras, e, para o mesmo ponto de torra, aumenta linearmente à medida que se aumenta a temperatura de torrefação;
- O tempo para se atingir o mesmo ponto de torra diminui linearmente à medida em que se aumenta a temperatura de torrefação.
- A diferença de tempo entre os pontos de torra (média clara e escura, por exemplo) diminui com o aumento da temperatura de torrefação;
- As taxas de perda de massa aumentam com a elevação da temperatura de torrefação;
- A perda de massa é linearmente dependente da temperatura final da massa de grãos e do tempo, independentemente da temperatura de torrefação, de modo que o ponto de torra pode ser determinado conhecendo-se essas variáveis;
- O teor de água da massa de grãos diminui na mesma proporção em que ocorre a perda de massa, até atingir a torra média clara, mantendo-se invariável a partir deste ponto;
- Distinguem-se três fases durante a expansão volumétrica, durante o processo de torrefação: no primeiro observa-se um rápido aumento volumétrico, aumento brusco no início, seguido da fase de estabilização do volume e, por último o aumento contínuo até o final do processo de torrefação.
- Assim como o índice de expansão volumétrica, a massa específica aparente possui três fases distintas durante o processo de torrefação, todavia há uma diminuição desse índice.
- Os valores das coordenadas L^* e b^* aumentam assim que iniciado o processo de torrefação, até atingirem valores máximos (picos) e diminuem, continuamente até o final da torra. Os valores da coordenada a^* tendem, de forma semelhante, diferindo pelo fato de, no início do processo de torrefação, esse índice se mantém invariável,

fazendo com que a ocorrência de seu valor máximo é retardado em relação aos demais;

→ A temperatura de torrefação exerce pouca influência sobre as características físicas analisadas; e

→ À exceção da massa específica aparente, nenhuma das propriedades físicas analisadas tem correspondência com a avaliação de qualidade pelo teste de xícara.