

Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de feijão cultivar BRS Estilo

Drying kinetics and thermodynamic properties of beans cultivar BRS Estilo

Juliano Silva QUEIROZ¹; Samuel Gonçalves Ferreira dos SANTOS²; Kátia Freitas SILVA³; Renato Souza RODOVALHO⁴; Vítor Gabriel Soares de CASTRO⁵; João César Reis ALVES⁶

¹ Engenheiro Agrônomo, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, julianoagronomia260@hotmail.com

² Autor para correspondência, Mestrando em Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, samuel-2100@hotmail.com

³ Engenheira Agrônoma, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, kfreitas2013@outlook.com

⁴ Doutor em Agronomia, IF Goiano – Campus Ceres, renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br

⁵ Acadêmico de Agronomia, IF Goiano – Campus Ceres, vitor.gsd@gmail.com

⁶ Mestrando em Irrigação no Cerrado, IF Goiano – Campus Ceres, joao.cesar@ifgoiano.edu.br

Recebido em: 09-09-2020; Aceito em: 26-05-2021

Resumo

O feijão-comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é um dos mais tradicionais pratos da culinária brasileira, merecendo assim atenção de estudiosos das diversas áreas do conhecimento. A secagem consiste na remoção de grande parte de água inicialmente contida no produto com o intuito de promover longos períodos de armazenamento. O ajuste de modelos matemáticos para representação da cinética de secagem de produtos agrícolas contribui para a melhoria da eficiência do processo e, ainda, permite estimar o tempo de secagem. Objetivou-se, neste trabalho, estimar as curvas de secagem dos grãos de feijão da Cultivar BRS Estilo, bem como obter o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas nas temperaturas de secagem de 60, 70 e 80 °C. Aos dados experimentais foram ajustados diversos modelos matemáticos utilizados para representação da secagem de produtos agrícolas. Dentre os modelos que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais, o de Henderson e Pabis Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados nas diferentes condições de secagem. O aumento da temperatura do ar de secagem proporciona o aumento da energia livre de Gibbs e da difusividade de água nos grãos, reduz a entalpia e mantém a entropia negativa.

Palavras-chave adicionais: difusividade; energia livre de Gibbs; *Phaseolus vulgaris* L.

Abstract

Common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) is one of the most traditional dishes of Brazilian cuisine, thus deserving the attention of scholars from different areas of knowledge. Drying consists of removing much of the water initially contained in the product in order to promote long periods of storage. Adjusting mathematical models to the drying process contributes to improving the efficiency of the process and allows estimating the drying time. The objective of this work was to estimate the drying curves of the beans of Cultivar BRS Estilo, as well as to obtain the effective diffusion coefficient and thermodynamic properties at drying temperatures of 60, 70 and 80 °C. To the experimental data several mathematical models were used to represent the drying of agricultural products. Among the models that showed better adjustment to the experimental data, Henderson and Pabis Modificado was the one that best fitted the data under the different drying conditions. The increase in the temperature of the drying air increases the Gibbs free energy and the diffusivity of water in the grains, reduces enthalpy and maintains negative entropy.

Additional keywords: diffusivity; Gibbs free energy; *Phaseolus vulgaris* L.

Introdução

O feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.) é uma leguminosa de extrema importância agrícola e alimentar, sendo amplamente distribuído em todo o território brasileiro, cultivado por pequenos médios e grandes produtores destacando-se como um produto agrícola de grande importância socioeconômica (Santos et al., 2015). Com o intuito de adiantar a colheita, os grãos de feijão podem ser colhidos com teores de água elevados, dificultando assim o armazenamento, sendo necessária a realização do processo de secagem.

A realização da colheita de forma antecipada acarreta diminuição do tempo que as sementes/grãos ficam no campo e, conseqüentemente, evita danos que ocorram devido a condições climáticas, ataques de insetos e de microrganismos (Carvalho & Nakagawa, 2012). Além disso, ao antecipar a colheita, o produtor rural terá mais tempo de realizar o plantio de outra cultura, podendo assim, usufruir de futuras precipitações.

A secagem de grãos é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e estabilidade, considerando que a diminuição da quantidade de água do

material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (Resende et al., 2008; Sousa et al., 2015). Ainda, com a realização da secagem, é possível a antecipação da colheita, a minimização de perda de produtos no campo, o armazenamento por períodos mais longos, a redução do desenvolvimento de micro-organismos e insetos (Resende et al., 2018).

Segundo Radünz et al. (2011), o ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem é indispensável para tomadas de decisões, pois estes contribuem na melhoria da eficiência do processo. Neste contexto, diversos modelos matemáticos estão presentes na literatura e estão sendo utilizados para simulação da secagem (Prates et al., 2012).

Por meio do estudo da cinética de secagem é possível determinar as propriedades termodinâmicas dos alimentos. Os estudos das propriedades termodinâmicas dos alimentos são de grande importância, pois elas fornecem informações para projeção de equipamentos de secagem; para cálculo da energia requerida neste processo e para estudo das propriedades da água adsorvida (Corrêa et al., 2010, Viganó et al., 2012).

Diante do exposto, objetivou-se, neste trabalho, estimar as curvas de secagem dos grãos de feijão da Cultivar BRS Estilo, bem como obter o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas nas temperaturas de secagem de 60, 70 e 80 °C.

Material e métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química Instrumental do Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, durante o mês de novembro de 2017. Foram utilizados grãos de feijão da cultivar BRS Estilo, provenientes da área experimental irrigada por pivô central do IF Goiano-Campus Ceres, na qual foi colhido no mês de setembro de 2017, com teor de água de 13 % (Estádio R9). Os grãos foram armazenados em sacarias, dentro de uma sala não climatizada (sem controle de temperatura e umidade relativa) por 2

meses. Durante este período, as médias de umidade relativa e de temperatura do ar foram 26,9 °C e 79,6 %, respectivamente.

Para a realização do experimento, utilizou-se 1000 g de feijão da cultivar BRS Estilo para cada temperatura estudada. Para a realização da secagem foi necessário realizar o processo de umedecimento das amostras de feijão, com o intuito de elevar o teor de água de 11 para 20 %. Dessa forma, adicionou-se água destilada às amostras e, posteriormente, estas foram acondicionadas em geladeira por 4 dias.

Após o processo de umedecimento, o teor de água dos grãos em base seca (b.s.) foi determinado, antes e após a secagem, utilizando o método de estufa ventilada a 105 ± 1 °C durante 24 h, em triplicatas (ASAE, 2000).

Amostras de 40 g de grãos por repetição foram acondicionadas em placas de petri e submetidas a três temperaturas de secagem (60, 70 e 80 °C) em estufa do tipo B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand). Durante o processo de secagem, as amostras foram pesadas em intervalos de 20 minutos, utilizando-se uma balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Ao final do processo de secagem, foi determinado o teor de água em base seca, e posteriormente, realizado o cálculo da razão do teor de água (RX) durante os processos de secagem pela equação 1.

$$RX = \frac{(X - X_e)}{(X_i - X_e)} \quad (1)$$

Em que: X - teor de água do produto, decimal b.s.; X_i - teor de água inicial do produto, decimal b.s.; X_e - teor de água de equilíbrio do produto, decimal b.s.

A partir do RX de cada condição de secagem, realizou-se o ajuste de diferentes modelos matemáticos não-lineares, frequentemente utilizados para representar a cinética de secagem de produtos agrícolas, conforme a Tabela 1 (Alves et al., 2013; Moscon et al., 2017; Smaniotto et al., 2017).

Tabela 1 - Modelos de regressão não-linear utilizados neste estudo. *Nonlinear regression models used.*

Designação do modelo	Modelo	Nº
Aproximação por Difusão	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(2)
Dois termos	$RX = a \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$	(3)
Henderson e Pabis	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	(4)
Henderson e Pabis Modificado	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$	(5)
Exponencial de dois termos	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	(6)
Logarítmico	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	(7)
Newton	$RX = \exp(-k \cdot t)$	(8)
Midilli	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t \cdot n) + b \cdot t$	(9)
Midilli modificado	$RX = \exp(-k \cdot t \cdot n) + a \cdot t$	(10)
Page modificado	$RX = \exp(-(k \cdot t \cdot n))$	(11)
Page	$RX = \exp(-k \cdot t \cdot n)$	(12)

RX - razão do teor de água do produto (adimensional); t - período de secagem (horas); k, k₁, k₂- coeficientes de secagem; a, b, c e n - constantes empíricas dos modelos.

Na seleção dos modelos, para representar a cinética de secagem dos grãos de feijão cultivar BRS Estilo, foram considerados a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 5% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação ajustado pelo modelo (R^2), o erro médio estimado (SE) (equação 13) o teste do qui-quadrado (χ^2), (equação 14), e a distribuição dos resíduos. Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R^2 mais próximo à unidade, valores de SE e χ^2 mais reduzidos e distribuição aleatória dos resíduos. A análise do comportamento dos resíduos gerado pelo modelo foi considerada aleatória quando os valores residuais se encontram em uma zona horizontal próximo de zero (Corrêa et al., 2014). O software estatístico utilizado para as análises dos dados foi o STATISTICA 7.0®. Além disso, utilizou-se o método de Gauss-Newton para estimação dos parâmetros dos modelos.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (14)$$

Em que: SE – erro médio estimado; n – número de casos; Y – valor experimental; \hat{Y} – valor estimado; GLR – grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo).

O volume do grão de feijão da cultivar BRS Estilo foi calculado com a equação (15), proposta por Mohsenin (1986), medindo-se os três eixos ortogonais em 50 grãos, com um paquímetro digital (precisão de 0,02 mm). Posteriormente, foi calculado o raio médio estimado do volume da esfera com a equação (16).

$$V_g = \pi \frac{A B C}{6} \quad (15)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 V_g}{4 \pi}} \quad (16)$$

Em que: V_g – volume do grão (m^3); A – maior eixo do grão (m); B – eixo intermediário do grão (m); C – menor eixo do grão (m); r – raio equivalente da esfera (m).

A partir dos eixos ortogonais obtidos, realizou-se o ajuste do modelo da difusão líquida para forma geométrica esférica, aos dados experimentais da secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo, e determinou-se o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}). Essa equação e a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica do produto como esférica descrita pela equação (17) (Camicia et al., 2015).

$$RX = \frac{(X - X_e)}{(X_i - X_e)} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{r^2} \right] \quad (17)$$

Em que: RX – razão de água (adimensional); X – teor de água do grão, b.s.; X_i – teor de água inicial do grão, b.s.; X_e – teor de água de equilíbrio do grão, b.s.; D_{ef} – coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$); n – número de casos (termos); t – tempo (s); r – raio médio equivalente do grão de feijão.

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e a temperatura do ar de secagem foi realizado pelo modelo de Arrhenius (equação 18).

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R T_a} \right] \quad (18)$$

Em que: D_0 – fator pré-exponencial ($m s^{-1}$); E_a – energia de ativação ($J mol^{-1}$); R – constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$); T_a – temperatura absoluta (K).

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo, foram determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009).

$$\Delta H = E_a - R T_a \quad (19)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln \left(\frac{k_B}{h_P} \right) - \ln(T_a) \right] \quad (20)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \Delta S \quad (21)$$

Em que: ΔH – entalpia ($J mol^{-1}$); ΔS – entropia ($J mol^{-1}$); k_B – constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J K^{-1}$); h_P – constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} J s^{-1}$).

Resultados e discussão

O teor de água inicial dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo foi de 0,2 (b.s.) que foi reduzido para 0,02 (b.s.) no final do processo de secagem. Verifica-se que o tempo de secagem diminuiu com o aumento da temperatura (Figura 1), situação também observada em grãos de feijão cultivar IPR Tangará, grãos de feijão Guandu e grãos de feijão Adzuki (Quequeto et al., 2017, Maia et al., 2019, Almeida et al., 2009). De acordo com Goneli et al. (2014), a redução do tempo de secagem com o aumento da temperatura pode ser explicada devido ao aumento do gradiente de pressão de vapor entre o ar de secagem e o ar no interior do grão.

Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros estatísticos usados para comparar os modelos testados para descrever a cinética de secagem de grãos de feijão da cultivar BRS Estilo. Para as três temperaturas estudadas, todos os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais apresentaram coeficiente de determinação (R^2) superior a 90%. Contudo, os

modelos de Midilli, Midilli Modificado e Henderson e Pabis Modificado obtiveram os maiores valores de R^2 , superiores a 96%. Segundo Karizaki (2016), valores mais altos de R^2 indicam que o modelo teve bom ajuste aos dados experimentais. Todavia, o uso isolado deste parâmetro não é suficiente para caracterizar ajuste

adequado de modelos não lineares (Corrêa et al., 2015), sendo necessário realizar uma análise aprimorada com outros parâmetros estatísticos. Logo, os valores obtidos do erro médio estimado (SE) e o teste do qui-quadrado (χ^2) foram considerados.

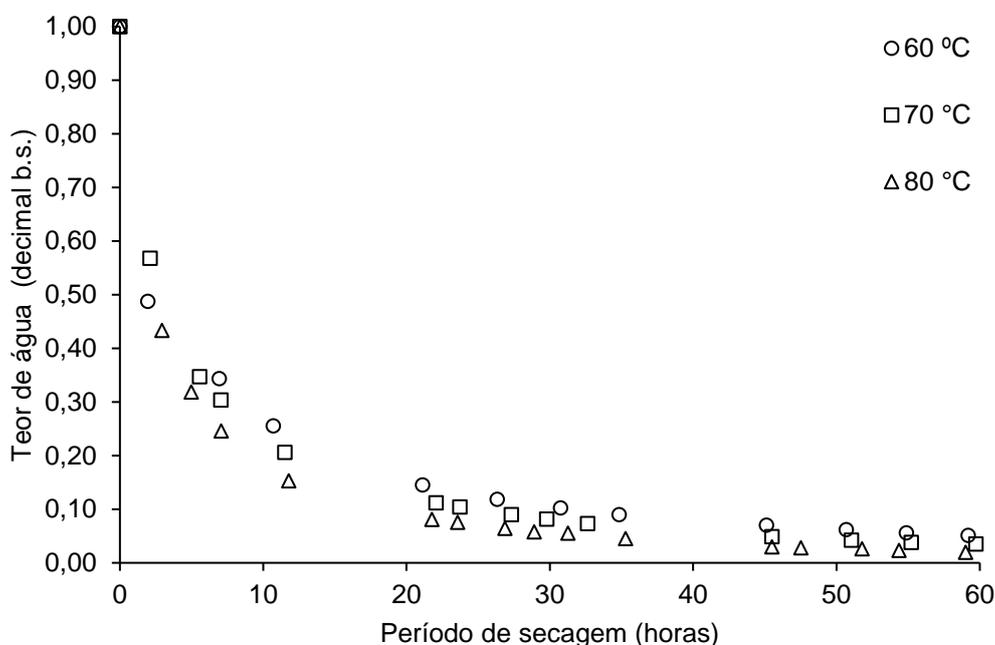


Figura 1 - Valores médios da razão do teor de água (RX) dos grãos de Feijão cultivar BRS Estilo (decimal) em função do tempo de secagem (horas) em três temperaturas do ar de secagem (60, 70 e 80 °C). *Average values of the moisture content ratio (RX) of beans of cultivar BRS Style (decimal) as a function of drying time (hours) at three drying air temperatures (60, 70 and 80 °C).*

Verifica-se, ainda na Tabela 2, que o modelo Logaritmo foi o que apresentou maiores valores de SE e χ^2 , conseqüentemente, não é recomendado. Quanto maiores os valores do SE e χ^2 , maiores também serão as discrepâncias entre os valores experimentais e os esperados. Portanto, valores de SE e χ^2 mais próximos de 0, significa na prática, que melhor é o ajuste do modelo (Corrêa et al., 2014; Molina Filho et al., 2006; Günhan et al., 2005). Já em relação aos modelos Midilli, Midilli Modificado e Henderson e Pabis Modificado, verifica-se que estes foram os que apresentaram, para todas as temperaturas de secagem, menores valores de SE e χ^2 .

Em relação a distribuição de resíduos constata-se que Midilli, Midilli Modificado e Henderson e Pabis Modificado apresentaram distribuição aleatória para as três temperaturas de secagem, demonstrando, assim, serem adequados para descrever a secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo (Tabela 2). Segundo Goneli et al. (2009), um modelo matemático deve apresentar distribuição aleatória para representar o processo de secagem de forma adequada, ou seja, os

valores dos resíduos devem se encontrar próximos à faixa horizontal em torno de zero.

Em relação aos critérios de seleção R^2 , SE e χ^2 , verifica-se que os modelos Midilli, Midilli Modificado e Henderson e Pabis Modificado são os que apresentaram melhores resultados. Todavia, verifica-se na Tabela 3 que apenas Henderson e Pabis Modificado apresentou todos os parâmetros do modelo significativos a 5 % de probabilidade pelo teste t. Portanto, Henderson e Pabis modificado é o modelo mais adequado para representar o processo de secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C. Ainda na Tabela 3, para o modelo de Henderson e Pabis Modificado, verifica-se que somente os parâmetros "k" e "k1" aumentaram com o aumento da temperatura, enquanto os demais não apresentaram tendência clara. De acordo com Onwude et al. (2016), o modelo de Henderson e Pabis Modificado é derivado da segunda lei de Fick. O parâmetro "a" indica a última parte do processo de secagem de alimentos e produtos agrícolas; o parâmetro "b" indica o período intermediário entre a secagem inicial e final e; o parâmetro "c" indica a redução da água

durante o processo. Os valores de k, k1 e k2 são constantes de secagem. O aumento de "k" e "k1" pode estar relacionado ao efeito das condições externas de secagem, uma vez que os valores desses coeficientes

caracterizam o efeito da temperatura, que por sua vez, está relacionado à difusividade efetiva no processo de secagem para o período decrescente, com a difusão controlando o processo (Babalís & Belessiotis, 2004).

Tabela 2 - Valores dos coeficientes de determinação (R²), dos erros médios estimados (SE), teste do qui-quadrado (X²) e distribuição dos resíduos (Dist.) para os modelos matemáticos avaliados. *Values of the determination coefficients (R²), estimated mean errors (SE), chi-square test (χ²) and distribution of residues (Dist) for the mathematical models evaluated.*

Modelos matemáticos	Temperatura (°C)	R ² (%)	SE	X ²	Dist
Aproximação por Difusão	60	96,60	0,134	0,017	*T
	70	99,48	0,072	0,005	T
	80	99,86	0,044	0,001	**A
Dois termos	60	96,60	0,134	0,017	T
	70	99,48	0,072	0,005	A
	80	99,86	0,044	0,001	A
Logarítmo	60	92,42	0,176	0,030	T
	70	97,89	0,116	0,013	T
	80	98,57	0,096	0,009	T
Midilli	60	97,08	0,128	0,016	T
	70	96,42	0,067	0,004	A
	80	99,93	0,034	0,001	A
Midilli Modificado	60	97,08	0,128	0,016	A
	70	99,60	0,067	0,004	A
	80	99,93	0,034	0,001	A
Page Modificado	60	97,06	0,128	0,016	A
	70	99,52	0,072	0,005	A
	80	99,90	0,039	0,001	A
Page	60	97,06	0,128	0,016	A
	70	99,52	0,072	0,005	A
	80	99,90	0,039	0,001	A
Henderson e Pabis Modificado	60	97,32	0,124	0,015	A
	70	99,64	0,064	0,004	A
	80	99,96	0,028	0,82 10 ⁻³	A

*T-Comportamento tendencioso da distribuição dos resíduos; **A-Comportamento aleatório da distribuição dos resíduos.

Tabela 3 - Coeficientes dos modelos Henderson e Pabis Modificado, Midilli e Midilli Modificado para as diferentes temperaturas de secagem de feijão da cultivar BRS Estilo. *Coefficients of the Henderson and Pabis Modified, Midilli and Modified Midilli models for the different bean drying temperatures of the BRS Estilo cultivar.*

Modelos matemáticos	Temperatura (°C)	Parâmetros do modelo						
		a	k	b	k ₁	c	k ₂	n
Henderson e Pabis Modificado	60	0,4939*	0,0928*	0,0775*	0,0010*	0,4284*	25,0000*	-
	70	0,4341*	0,1403*	0,4013*	0,7200*	0,1647*	0,0266*	-
	80	0,4901*	0,2051*	0,3401*	1,1252*	0,1696*	0,0373*	-
Midilli	60	0,9983*	0,5103*	0,0002	-	-	-	0,4295*
	70	1,0014*	0,3835*	0,0003*	-	-	-	0,5792*
	80	1,0003*	0,4708*	0,0002*	-	-	-	0,5527*
Midilli Modificado	60	0,0002*	0,5118*	-	-	-	-	0,4287*
	70	0,0003*	0,3824*	-	-	-	-	0,5799*
	80	0,0002*	0,4706*	-	-	-	-	0,5528*

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.

Na Figura 2 verificam-se as curvas de secagem de grãos de feijão da cultivar BRS Estilo obtidas a partir

do modelo Henderson e Pabis Modificado para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C.

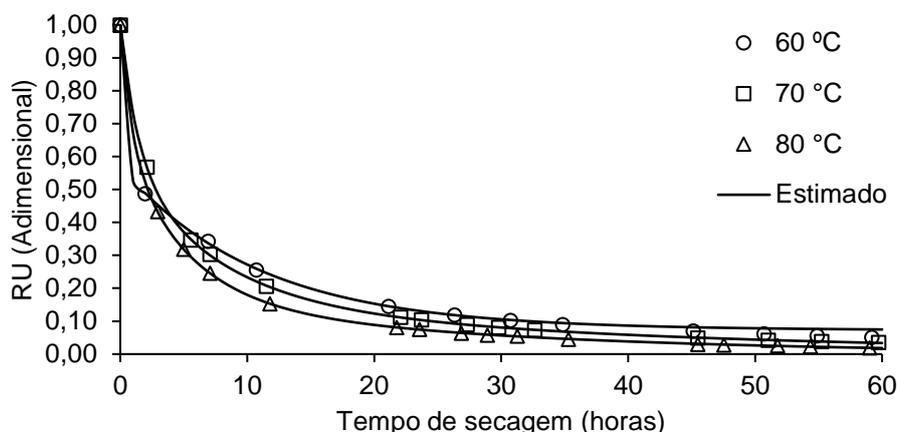


Figura 2 - Curva de secagem de grãos de feijão da cultivar BRS Estilo ajustadas ao modelo de Henderson e Pabis Modificado submetidas a diferentes situações de secagem. *Drying curve of bean grains of the BRS Estilo cultivar adjusted to the Henderson and Modified Pabis model submitted to different drying situations.*

Constata-se que o modelo Henderson e Pabis Modificado foi capaz de simular as diferentes condições de secagem de forma satisfatória, adequando-se bem aos dados experimentais. Dessa forma, Henderson e Pabis Modificado é recomendado para a otimização e dimensionamento de sistemas de secagem; avaliação da viabilidade de aplicação em escala comercial e estimar o tempo de secagem de grãos de feijão da cultivar BRS Estilo nas temperaturas estudadas (Resende et al., 2010; Costa et al., 2011). Tal modelo também apresentou resultados satisfatórios para simulação de secagem de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), grãos de feijão adzuki (*Vigna angularis*) e café natural (Morais et al., 2013, Resende et al., 2010, Alves et al., 2013).

Na Figura 3, verificam-se os valores médios do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) em $m^2 s^{-1}$ para os grãos de feijão da cultivar BRS Estilo para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C. Observa-se que durante o processo de secagem, o D_{ef} aumentou, com a elevação da temperatura, apresentando valores de $9,84 \times 10^{-8}$; $11,15 \times 10^{-8}$; $11,50 \times 10^{-8} m^2 s^{-1}$ para 60, 70 e 80 °C, respectivamente. Os resultados apresentados são coerentes com a afirmação de Jangam et al. (2010), de que os produtos agrícolas geralmente apresentam valores de D_{ef} entre 10^{-13} e 10^{-7} . Morais et al. (2013) encontraram resultados de difusividade entre $8,84 \times 10^{-8}$ a $20,17 \times 10^{-8} m^2 s^{-1}$, para grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.).

Já na Figura 4, verificam-se os valores de $\ln(D_{ef})$ em função do inverso da temperatura absoluta, para os grãos de feijão da cultivar BRS Estilo. Nota-se que, para a faixa de temperaturas estudada, a variação da difusividade apresenta comportamento uniforme, linear e decrescente. A energia de ativação (E_a), para o modelo da difusão líquida das fatias dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo, foi de $21,680 kJ mol^{-1}$. Este valor foi ligeiramente menor que os encontrados por Quequeto et al. (2017), que trabalharam com feijão da

cultivar IPR Tangará e Camicia et al. (2015), que trabalharam com feijão-caupi, nas quais a energia de ativação foram de $25,896 kJ mol^{-1}$ e $35,04 kJ mol^{-1}$, respectivamente. Já Almeida et al. (2009), estudando a difusão líquida do feijão adzuki, para a faixa de temperatura de 30 a 70 °C, relatam o valor da energia de ativação ligeiramente superior ao presente trabalho, na ordem de $31,16 kJ mol^{-1}$ feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). Corrêa et al. (2007) afirmaram que a E_a consiste na facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto, sendo que quanto menor a E_a , maior será a difusividade da água no produto durante o processo de secagem.

Na Tabela 4, verificam-se as propriedades termodinâmicas para os grãos de feijão da cultivar BRS Estilo para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C. Em relação a entalpia (ΔH), nota-se que a mesma reduziu com o aumento da temperatura. Os menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem (Oliveira et al., 2010). O presente trabalho apresentou, como esperado, menor valor de entalpia para temperaturas mais elevadas de secagem, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais altas. Os valores de entalpia para processo de secagem os grãos de feijão da cultivar BRS Estilo foram de 18,9104; 18,8272; e 18,7441 $kJ mol^{-1}$ para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, respectivamente. Morais et al. (2013) encontraram valores ligeiramente maiores que o presente trabalho, onde a entalpia variou de 23,2928 a 23,1265 $kJ mol^{-1}$.

Em relação a entropia, os valores encontrados foram de -0,3151; -0,3154; e -0,3156 $kJ mol^{-1} K^{-1}$, para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C (Tabela 5), na qual percebe-se que a entropia diminui com o aumento da temperatura. Os valores negativos de entropia podem

ser atribuídos à existência de alteração química ou modificações na estrutura do grão, durante o processo de secagem (Corrêa et al., 2010). Quequeto et al.

(2017) encontraram valores de entropia entre $-0,3459$ e $-0,3465$ kJ mol^{-1} para grãos de feijão da cultivar IPR Tangará.

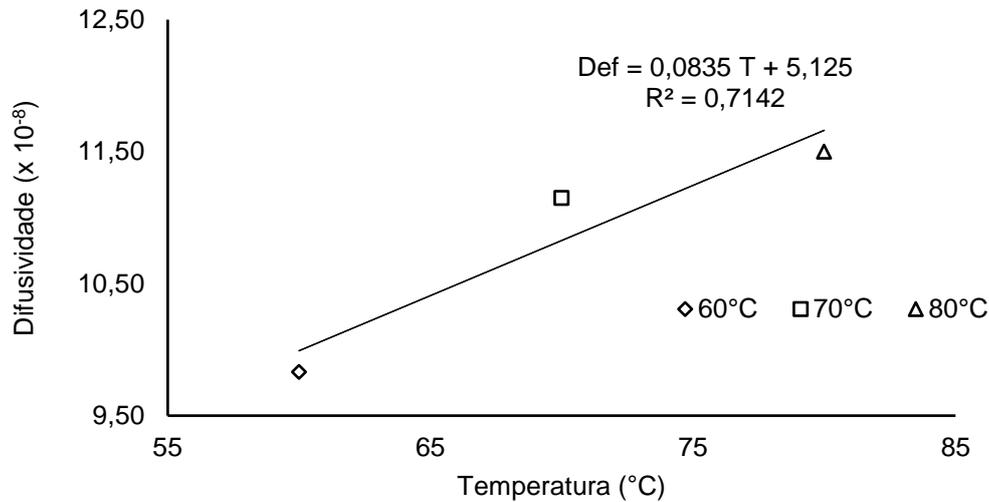


Figura 3 - Valores do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtidos para secagem dos grãos feijão da cultivar BRS Estilo nas temperaturas do ar de 60, 70 e 80 °C. *Values of the effective diffusion coefficient (D_{ef}) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtained for drying the beans grains of the cultivar BRS Estilo at air temperatures of 60, 70 and 80 °C*

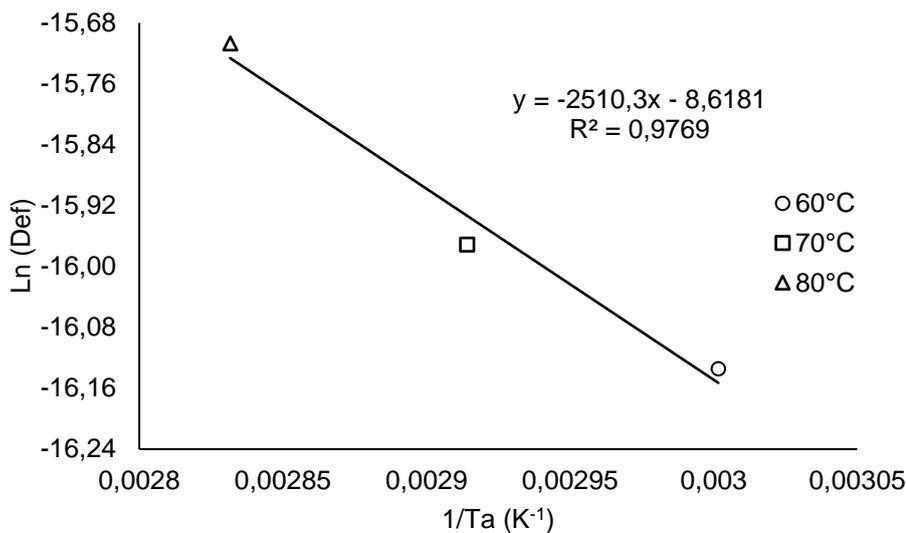


Figura 4 - Valores do Ln do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtidos para secagem dos grãos feijão da cultivar BRS Estilo relacionadas ao inverso da temperatura absoluta ($1/T_a$). *Ln values of the effective diffusion coefficient (D_{ef}) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtained for drying the beans grains of the cultivar BRS Estilo related to the inverse of the absolute temperature ($1/T_a$).*

Ainda na Tabela 4, nota-se que os valores da energia livre de Gibbs (ΔG) aumentaram (123,8927; 127,0452 e 130,2000 kJ mol^{-1}), com a elevação da temperatura (60, 70 e 80 °C). Quequeto et al. (2017) encontraram valores de 131,6271 a 138,5511 kJ mol^{-1} para energia livre de Gibbs de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). Verifica-se, também, que os valores da energia livre de Gibbs foram positivos,

caracterizando uma reação endotérmica, isto é, uma fonte de energia externa é necessária para elevar o nível de energia e transformar os reagentes em seu estado líquido para vapor (Ong et al., 2013). Dessa forma, conclui-se que o processo de secagem não foi espontâneo, sendo necessária a adição de energia ao meio, para que ocorresse a redução do teor de água.

Tabela 4 - Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo nas temperaturas do ar de 60, 70 e 80 °C. *Thermodynamic properties, enthalpy (ΔH), entropy (ΔS) and Gibbs free energy (ΔG) obtained by the drying kinetics of beans from cultivar BRS Estilo at air temperatures of 60, 70 and 80 °C.*

Temperatura (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
60	18,9104	-0,3151	123,8927
70	18,8272	-0,3154	127,0452
80	18,7441	-0,3156	130,2000

Conclusões

O modelo Henderson e Pabis Modificado é recomendado para representar a cinética de secagem dos grãos de feijão da cultivar BRS Estilo nas temperaturas do ar de 60, 70 e 80 °C

O coeficiente de difusão efetivo aumentou, com a elevação da temperatura, apresentando valores de 9,84 10⁻⁸; 11,15 10⁻⁸; 11,50 10⁻⁸ m² s⁻¹ para 60, 70 e 80°C, respectivamente.

Os valores de entalpia foram de 18,9104; 18,8272; e 18,7441 kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, respectivamente.

Em relação a entropia, os valores encontrados foram de -0,3151; -0,3154; e -0,3156 kJ mol⁻¹ K⁻¹, para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, respectivamente.

Os valores da energia livre de Gibbs foram de 123,8927, 127,0452 e 130,2000 kJ mol⁻¹, para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C, respectivamente.

Referências

- Almeida DP, Resende O, Costa LM, Mendes UC, Sales JDF (2009) Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). *Global Science And Technology* 2(1):72-83.
- Alves GE, Isquierdo EP, Borém FM, Siqueira VC, Oliveira PD, Andrade ET (2013) Cinética de secagem de café natural para diferentes temperaturas e baixa umidade relativa. *Coffee Science* 8(2):238-247.
- ASAE (AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS) (2000) Moisture measurement- ungrounded grains and seeds, St. Joseph, 563p.
- Babalís SJ, Belessiotis VG (2004) Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering* 65(3):449-458.
- Camicia RGM, Christ D, Coelho SEM, Camicia RFD (2015) Modelagem do processo de secagem de sementes de Feijão-Caupi. *Revista Caatinga* 28(3):206-214.
- Carvalho NM, Nakagawa J (2012) Sementes: ciência, tecnologia e produção. 5. ed. Jaboticabal, 590p.
- Corrêa PC, Botelho FM, Botelho SDCC, Goneli ALD (2014) Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* [s.l.] 18(10):1047-1052.
- Corrêa PC, Oliveira GHH, Botelho FM, Goneli ALD, Carvalho FM (2010) Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres* 57(5):595-601.
- Corrêa PC, Reis MFT, Oliveira GHH De, Oliveira APLR De, Botelho FM (2015) Moisture desorption isotherms of cucumber seeds: modeling and thermodynamic properties. *Journal of Seed Science* 37(1):218-225.
- Corrêa PC, Resende O, Martinazzo AP, Goneli ALD, Botelho FM (2007) Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Engenharia Agrícola* 27(1):501-510.
- Costa LM, Resende O, Sousa KA, Gonçalves DN (2011) Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crame. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 15(1):1089-1096.
- Goneli ALD, Corrêa PC, Afonso Júnior PC, Oliveira GHHD (2009) Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. *Revista Brasileira de Armazenamento v(especial):64-73.*
- Goneli ALD, Vieira MC, Vilhasanti HDCB, Gonçalves AA (2014) Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. *Pesquisa Agropecuária Tropical* 44(1):56-64.
- Günhan T, Demir V, Hancioglu E, Hepbasli A (2005) Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Conversion and Management* 46(1):1667-1679.
- Jangam SV, Law CL, Mujumdar (2010) Drying of foods, vegetables and fruits. Singapore: National University of Singapore, 232p.
- Jideani V, Mpotokwane SM (2009) Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering* 92(2):182-188.
- Karizaki VM (2016) Kinetic modeling and determination of mass transfer parameters during cooking of rice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 38(1):131-138.

- Maia RB, Santos SGFD, Queiroz JS, Rodovalho RS, Silva DP, Morgado VNDM (2019) Drying kinetics and thermodynamic properties of pigeon pea beans. *Científica* 47(2):164-174.
- Mohsenin NN (1986) Physical properties of plant and animal materials. New York: Gordon and Breach Publishers. 841p.
- Molina Filho L, Pedro MAM, Telis-Romero J, Barbosa SHR (2006) Influência da temperatura e da concentração do cloreto de sódio (NaCl) nas isotermas de sorção da carne de tambaqui (*Colossoma macroparum*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 26(1):453-458.
- Morais SJDS, Devilla IA, Ferreira DA, Teixeira IR (2013) Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.).1. *Revista Ciência Agronômica* 44(3):455-463.
- Moscon ES, Martin S, Spehar CR, Devilla IA, Rodolfo Junior F (2017) Cinética de secagem de grãos de quinoa (*Chenopodium quinoa* W.). *Revista Engenharia na Agricultura* 25(4):318-328.
- Oliveira GHH, Corrêa PC, Araújo EF, Valente DSM, Botelho FM (2010) Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science & Technology* 45(1):546-554.
- Ong LK, Kurniawan A, Suwandi AC, Lin CX, Zhao XS, Ismadji S (2013) Transesterification of leather tanning waster to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. *The Journal of Supercritical Fluids* 75(1):11-20.
- Onwude DI, Hashim N, Janius RB, Nawi NM, Abdan K (2016) Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 15(1):599-618.
- Prates MFO, Reis RC, Devilla IA, Faria RQ, Lima Junior AF (2012) Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais* 14(3):514-521.
- Quequeto WD, Siqueira VC, Ferranti LF, Schoeninger V, Leite RA (2017) Cinética de secagem dos grãos de feijão cultivar ipr tangará. *Energia na Agricultura* 32(4):408-415.
- Radünz LL, Amaral ASD, Mossi AJ, Melo EDC, Rocha RP (2011) Avaliação da cinética de secagem de carqueja. *Engenharia na agricultura* 19(1):19-27.
- Resende O, Corrêa PC, Goneli ALD, Botelho FM, Rodrigues S (2008) Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 10(1):17-26.
- Resende O, Ferreira LU, Almeida DP (2010) Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 12(2):171-178.
- Resende O, Oliveira DEC, Costa LM, Ferreira Junior WN (2018) Drying kinetics of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). *Engenharia Agrícola* 38(1):103-109.
- Resende O, Rodrigues S, Siqueira VC, Arcanjo RV (2010) Cinética da secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de chão batido. *Acta Amazonica* 40(1):247-256.
- Santos FAZ, Lima DAR (2015) Características produtivas de diferentes cultivares de feijão no Município de Cáceres-MT. *Centro Científico Conhecer* 11(21):408-420.
- Smaniotto TAS, Resende O, Sousa KA, Oliveira DEC, Campos RC (2017) Drying kinetics of sunflower grains. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 21(3):203-208.
- Sousa FC, Martins JJA, Rocha APT, Gomes JP, Pessoa T, Martins JN (2015) Predição de modelos sobre a cinética de secagem de folhas de *Ziziphus joazeiro* Mart. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais [s.l.]* 17(2):195-200.
- Viganó J, Azuara E, Telis VRN, Beristain CI, Jiménez M, Telis RJ (2012) Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta* 528(1):63-71.