

Estudos de secagem, propriedades termodinâmicas de sorção de água da polpa de *Cocos nucifera* (L.)

Drying studies, thermodynamic properties of water sorption of *Cocos nucifera* (L.) pulp

Estudios de secado, propiedades termodinámicas de la sorción de agua de la pulpa de *Cocos nucifera* (L.)

Recebido: 17/06/2020 | Revisado: 01/07/2020 | Aceito: 06/07/2020 | Publicado: 20/07/2020

Nilton Silva Costa Mafra

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5353-0596>

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

E-mail: nilton.mafra@hotmail.com

Harvey Alexander Villa Velez

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2394-4939>

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

E-mail: harveyvilla@gmail.com

Everton Holanda Sales

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9497-9103>

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

E-mail: everhs16@gmail.com

Aline Medeiro Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6227-4566>

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

E-mail: alliny_ferreira@hotmail.com

Nielson Brito Sirotheau

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0329-7199>

Universidade Federal do Maranhão, Brasil

E-mail: brito_yael@outlook.com

Resumo

O *Cocos nucifera* (L.) ou coco verde, que pertence à família Palmae, é uma palmeira, originária do Sudeste asiático, que foi introduzida no Brasil em 1553. Este estudo analisou o processo de secagem do albúmen do coco verde, através do modelo de difusão e determinou a entalpia de sorção de água do albúmen do coco verde in natura. Para a modelagem dos dados experimentais

foram utilizados, o modelo difusivo (Segunda Lei de Fick) adaptado a geometria de placa plana para cinética de secagem e dois modelos matemáticos para as isotermas os teóricos e empíricos. Através da modelagem da secagem por regressão não linear foi possível obter os valores dos coeficientes de difusão efetiva para cada temperatura. O aumento da temperatura favoreceu o processo de transferência de massa, assim a temperatura de 60 °C se mostrou mais adequada na secagem. Os modelos GAB e Halsey apresentaram a melhor simulação dos dados experimentais das isotermas, sendo escolhido o modelo de Halsey por ser um modelo mais apropriado para produtos agrícolas, apresentando $R^2 > 0,98$ e $MSE < 0,032$ e, dessa forma, utilizaram-se os parâmetros do mesmo para a determinação da entalpia de sorção da água. Aplicou-se a equação de Clausius-Clapeyron a um teor de umidade constante para determinar a entalpia de sorção do albúmen do coco verde. Os pontos mais homogêneos, em termos de energia, foram encontrados na faixa de teor de umidade de 1,157 a 1,633 kg/kg b.s., onde foi obtido o valor máximo de entalpia igual a 338,92 kJ/mol.

Palavras-chave: Secagem; *Cocos nucifera L*; Modelos matemáticos; Entalpia.

Abstract

Cocos nucifera (L) or green coco, which belongs to the Palmae family, is a palm tree, originating in Southeast Asia, which was introduced to Brazil in 1553. This study analyzed the drying process of green coconut albumen, using the diffusion model and determined the enthalpy of water sorption of fresh green coconut albumen. For the modeling of the experimental data, the diffusive model (Fick's Second Law) adapted the flat plate geometry for drying kinetics and two mathematical models for the theoretical and empirical isotherms. By modeling nonlinear regression drying, it was possible to obtain the values of the effective diffusion coefficients for each temperature. The temperature increase favored the mass transfer process, so the temperature of 60 °C was more adequate in drying. The GAB and Halsey models presented the best simulation of the experimental data of the isotherms, but because the Halsey model was a more appropriate model for agricultural products, it was chosen, presenting $R^2 > 0.98$ and $MSE < 0.032$ and, thus, the parameters of it were used to determine the enthalpy of water sorption. The Clausius-Clapeyron equation was applied to a constant moisture content to determine the sorption enthalpy of the green coconut albumen. The most homogeneous points, in terms of energy, were found in the moisture content range of 1.157 to 1.633 kg/kg b.s., where the maximum enthalpy value equal to 338.92 kJ/mol was obtained.

Keywords: Drying; *Cocos nucifera L*; Mathematical models; Enthalpy.

Resumen

Cocos nucifera (L) o coco verde, que pertenece a la familia Palmae, es una palmera, originaria del sudeste asiático, que fue introducida en Brasil en 1553. Este estudio analizó el proceso de secado de la albúmina de coco verde, utilizando el modelo de difusión y determinó la entalpía de sorción de agua de la albúmina de coco verde fresco. Para el modelado de los datos experimentales, el modelo difuso (Segunda Ley de Fick) adaptado a la geometría de la placa plana para la cinética del secado y dos modelos matemáticos para las isotérmicas los teóricos y empíricos. Al modelar el secado de regresión no lineal, fue posible obtener los valores de los coeficientes de difusión efectivos para cada temperatura. El aumento de la temperatura favoreció el proceso de transferencia de masa, por lo que la temperatura de 60 °C fue más adecuada en el secado. Los modelos GAB y Halsey presentaron la mejor simulación de los datos experimentales de las isotérmicas, pero debido a que el modelo Halsey era un modelo más apropiado para los productos agrícolas, se lo eligió, presentando $R^2 > 0.98$ y $MSE < 0.032$ y, por lo tanto, los parámetros del que se utilizaron para determinar la entalpía de la sorción de agua. La ecuación Clausius-Clapeyron se aplicó a un contenido de humedad constante para determinar la entalpía de sorción del albúmina de coco verde. Los puntos más homogéneos, en términos de energía, se encontraron en el rango de contenido de humedad de 1.157 a 1.633 kg/kg p.s., donde se obtuvo el valor máximo de entalpía igual a 338,92 kJ/mol.

Palabras clave: Secado; *Cocos nucifera* L; Modelos matemáticos; Entalpía

1. Introdução

O *Cocos nucifera* (L) ou coco verde, que pertence à família Palmae, é uma palmeira, originária do Sudeste asiático, que foi introduzida no Brasil em 1553, onde se apresenta naturalizada em longas áreas da costa nordestina, sendo responsável pela distribuição de coco verde em todo o Brasil tanto para as agroindústrias regionais quanto para uso alimentício (da Silva, 2014; Gonçalves, de Brito Bonamone, Lima, & Barbosa, 2019). O coco é cultivado em mais de 93 países sendo o Brasil o terceiro maior produtor do mundo com mais de 1,5 milhão de toneladas de frutas por ano (Pham, 2016).

Nos últimos anos a cocoicultura brasileira tem ganhado grande importância para a economia, pois além de gerar emprego e renda para as pessoas envolvidas no processo, contribui também para o desenvolvimento dos setores secundários e terciários (Correia, Araújo, Paulo, & Sousa, 2014). Apesar das vantagens desse cultivo, aumento do consumo da água de

coco são acompanhados pelo crescimento de resíduos sólidos gerados a partir da sua extração (Mattos et al., 2011).

Estima-se que cerca de 6,7 milhões de toneladas de casca são descartadas ao ano. No Nordeste o problema se agrava por apenas 15% dos resíduos do coco verde serem utilizados para o consumo e o restante do material ser descartado no meio ambiente, ainda com a polpa, que se tornam foco de proliferação de micro-organismos (Kanojia & Jain, 2017). Desta forma, os rejeitos do coco verde geram volumes significativos e crescentes de material, que atualmente são encaminhados para os lixões, causando problemas ambientais, especialmente em grandes centros urbanos (Leite et al., 2010).

O uso da fibra do coco verde em estudos diversos vem aumentando nos últimos anos, mas o mesmo não ocorre com a polpa do coco verde (albúmen) *in natura*, cujos estudos ainda são escassos, possivelmente por se tratar de resíduo agroindustrial pouco explorado na cadeia alimentar, apesar de muitas vezes estar presente em quantidade suficiente para aproveitamento e de ser comestível e rica em nutrientes (Santana, 2012).

Diante da necessidade de garantir estabilidade ao alimento, é importante estudar processos de conservação, como a secagem, uma vez que a quantidade de água livre contida em um alimento é um dos principais fatores para sua deterioração. Nesse contexto as propriedades termodinâmicas e as isotermas de sorção de água ganham notória importância para determinar as melhores condições de processamento e armazenamento do produto (Senhoras, 2003).

A tendência de um material biológico exposto a um ambiente é de perder (dessorção) ou ganhar (adsorção) água para adequar sua atividade de água à condição de equilíbrio. O equilíbrio é obtido quando a pressão parcial de água do material se iguala à pressão de vapor do ar no qual está inserido (de Souza Ferreira, da Silva, & Rodovalho, 2011).

As isotermas de sorção são ferramentas termodinâmicas úteis no planejamento e otimização de operações unitárias, tais como secagem, armazenamento e empacotamento. Estas fornecem informações sobre o mecanismo de sorção e a interação entre os componentes do alimento e a água, além de estabelecer o conteúdo final de umidade e permitir a estimativa de energia requerida no processo de secagem (Bitencourt et al., 2020).

Além disso, permitem a caracterização estrutural dos alimentos por meio da determinação de propriedades como área de superfície específica, distribuição de tamanho de poro e cristalinidade (Basu, Shivhare, & Mujumdar, 2006; Cano-Higueta, et al., 2015).

Já as propriedades termodinâmicas podem estabelecer o teor final de umidade e estimar os requisitos de energia para o processamento. Propriedades como a entalpia, entropia e energia

livre de Gibbs são essenciais para descrever as reações e fenômenos que ocorrem no nível intermolecular nos materiais. Essas propriedades representam a quantidade de energia, o estado excitado e o equilíbrio químico, respectivamente, das moléculas de água no interior do material (Brovchenko & Oleinikova, 2008). Alterações em algumas das propriedades podem fornecer uma boa descrição dos mecanismos de absorção de umidade e podem ser usadas para estimar pontos de transição entre eles (Goneli, et al., 2010; Simal, Femenia, Castell-Palou, & Rosselló, 2007).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar o processo de secagem do albúmen do coco verde, através do modelo de difusão considerando a geometria de um placa plana infinita e determinar a entalpia de sorção de água do albúmen do coco verde *in natura* em função do conteúdo de umidade de equilíbrio experimental.

2. Metodologia

2.1. Preparo da matéria-prima

A polpa *in natura* foi obtida a partir do coco verde (*Cocos nucifera L.*) adquirido no comércio local, no município de São Luís-MA. Foi aproveitado apenas o albúmen, sendo removido o material líquido (água de coco). Os cocos foram divididos ao meio, posteriormente as polpas foram fragmentadas em um processador de alimentos (Modelo Chrome 4655, Oster, USA).

Para as soluções dos sistemas aquosos das isotermas de sorção foi utilizado ácido sulfúrico 95% PA, (Quimex, São Paulo, Brasil).

2.2. Secagem

Para realização da secagem da polpa *in natura* utilizou-se um em secador convectivo de bandejas (modelo PE14, Pardal, Brasil) nas temperaturas de 30, 45, e 60°C. As temperaturas foram escolhidas utilizando o critério de que as temperaturas ambientes no Brasil, se mantêm dentro dessa faixa sendo. Portanto, as temperaturas de maior interesse de produção comercial.

As amostras foram pesadas utilizando uma balança semi-analítica de precisão 10^{-3} g (modelo BL320H, Shimadzu, Japão) em quatro placas cilíndricas revestidas de alumínio, de tamanho de 9,2 cm de diâmetro por 2,5 cm de altura. As placas foram organizadas no interior da estufa, onde foram medidos os pesos, em intervalos de tempo previamente definidos até o

produto atingir peso constante. Durante os intervalos de secagem, foi monitorada a temperatura e a umidade relativa por um termo-higrômetro digital (modelo 7664, INCOTERM, Brasil).

O conteúdo de umidade inicial do material foi determinado em estufa a 105 °C por 5 horas segundo o método AOAC 934.06 (Int, 2007). O teor de umidade de equilíbrio em base seca (b.s.) foi obtido com base nas diferenças de massa da amostra no equilíbrio e seca Equação 1.

$$X_e = \frac{m_{\text{agua}}}{m_{\text{seca}}} \quad (1)$$

Onde: X_e - Teor de umidade de equilíbrio em base seca (b.s.); m_{agua} - Massa de água adsorvida pela amostra(g); m_{seca} - Massa seca da amostra (g).

2.3. Modelo de difusão

Na modelagem matemática das cinéticas de secagem foi usado o modelo difusivo segundo a Equação (2) proposto por (Crank, 1975) baseado na Segunda Lei de Fick, considerando a distribuição de umidade inicial uniforme e ausência de qualquer resistência térmica para uma placa plana infinita.

$$Y = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-(2i+1)^2 \frac{\pi^2 D_{ef}}{4L^2} t\right] \quad (2)$$

Em que: D_{ef} é a difusividade efetiva (m^2/s), i é o número de termos na série, t é o tempo de secagem (s), L é a meia espessura da amostra (m), X é a umidade em função do tempo (kg/kg, b.s.), X_0 é a umidade inicial (kg/kg, b.s.) e X_e é a umidade de equilíbrio (kg/kg, b.s.).

A variação do coeficiente de difusão (D_{ef} , m^2/s) com a temperatura de secagem foi analisada utilizando-se a relação de Arrhenius Equação 3. É usual considerar-se o valor do coeficiente de difusão constante ou linearmente dependente da temperatura, podendo essa relação ser expressa por meio deste modelo, onde:

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Onde: D_0 é o fator pré exponencial (m^2/s), E_a é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol/K) e T é a temperatura absoluta (K) (Singh & Gupta, 2007). A eficiência da modelagem foi mensurada através do coeficiente de correlação quadrático (R^2) (Villa-Vélez et al., 2015).

2.4. Isotermas

A partir dos dados obtidos durante a secagem foram realizadas as análises de equilíbrio higroscópico (Isotermas). Para obter as isotermas, realizou-se a secagem em estufa convectiva a temperatura de 60 °C e velocidade do ar de 3,0 m/s, durante 24 horas, devido apresentar melhores resultados de retirada de água livre do material, através dos parâmetros estudados previamente.

As isotermas do albúmen do coco verde foram avaliadas através da utilização do método estático gravimétrico, utilizando-se soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) nas concentrações de 30%, 40%, 50%, 60%, 70% e 80%. Através desta forma foram criados microssistemas com atividades de água (aw) que variaram de 0,0059 até 0,8882, para cada concentração da solução ácida na faixa de temperaturas estabelecida entre 30 – 60 °C (Labuza, Kaanane, & Chen, 1985; Rizvi, 2014).

Assim, foi pesado aproximadamente 1,0 g de amostra utilizando uma balança semi-analítica de precisão 10^{-3} g (modelo BL320H, Shimadzu, Japão) em um copo de plástico previamente tarado e posicionado sobre um suporte composto por um conjunto de três pedaços de tubo PVC e um pedaço de uma tela de malha para que as amostras ficassem suspensas no interior do frasco de vidro hermético, contendo em seu fundo uma das soluções de H_2SO_4 .

O mesmo processo foi repetido para todas as soluções de ácido sulfúrico, onde em cada frasco foi colocado um total de três amostras. Após os frascos contendo as amostras serem armazenados em uma incubadora B.O.D. (modelo SP-500, SPLabor, Brasil) nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. As amostras foram pesadas em intervalos de tempo de 2 dias até atingirem peso constante. Os resultados da umidade equilíbrio do albúmen foram apresentados em base seca “b.s” (kg água/kg sólido seco).

2.5. Modelagem matemática das isotermas

Foram utilizados os modelos teóricos: GAB Eq. (4), BET Eq. (5) e Langmuir Eq. (6), e os modelos empíricos de Henderson Eq. (7), Halsey Eq. (8), Iglesias e Chirife Eq. (9), Caurie Eq. (10), Oswin Eq. (11) e Chung e Pfof EQ. (12) (Rizvi, 2014; Timmermann, Chirife, & Iglesias, 2001).

A modelagem e simulação foi realizada por meio do software interativo do Matlab® 7.1 (The MathWorks Inc., Natick, MA, EUA), tendo como objetivo a determinação das constantes dos modelos por regressão não linear usando a função “nlinfit”.

Tabela 1: Modelos matemáticos utilizados para prever as isotermas.

Equações	
$X_e = \frac{X_m C_g K_g a_w}{(1 - K_g a_w)(1 + (C_g - 1)(K_g a_w))}$	(4)
$X_e = \frac{X_m C_b a_w}{(1 - a_w)(1 + (C_b - 1)a_w)}$	(5)
$X_e = (X_m C a_w)/(1 + (C a_w))$	(6)
$X_e = [-\log(1 - a_w)/(b)]^{1/a}$	(7)
$X_e = (-a/\log(a_w))^{1/b}$	(8)
$X_e = a + b(a_w/1 - a_w)$	(9)
$X_e = \exp(a_w \log(a)) - (1/4,5b)$	(10)
$X_e = a(a_w/1 - a_w)^b$	(11)
$X_e = a + (\log(a_w))b$	(12)

Onde: a_w - é a atividade de água; C e K - Parâmetros dos modelos de GAB e BET (adimensionais); a e b - Parâmetros. Fonte: Autores (2020).

Para a validação estatística da modelagem e simulação foi empregado o coeficiente de determinação (R^2) Eq. (13) e o erro médio relativo (MSE) Eq. (14). O R^2 determina a eficiência dos modelos propostos frente à variação dos dados. Já o parâmetro estatístico MSE é um critério que avalia a precisão das estimativas (Villa-Vélez, Váquiro, Bon, & Telis-Romero, 2012). Justamente com as isotermas de sorção, as propriedades termodinâmicas da água formam um meio útil para o estudo das interações das moléculas de água com o material (Villa-Vélez et al., 2012).

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^{\beta} (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^{\beta} (y_k - \bar{y})^2} \quad (13)$$

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^{\beta} (y_k^* - \bar{y})^2} \quad (14)$$

Onde: MSE - Erro médio relativo; R^2 - Coeficiente de determinação; y - Representa os valores experimentais; y^* - Representa os valores calculados; \bar{y} - Média dos valores experimentais; β - Quantidade de valores experimentais.

As propriedades termodinâmicas de sorção da água do albúmen do coco verde foram determinadas com base na equação de Clausius-Clapeyron Eq. (15), a um teor de umidade constante:

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (15)$$

Onde: ΔH - Entalpia de sorção da água (kJ/kmol); R - Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K); T - Temperatura absoluta (K).

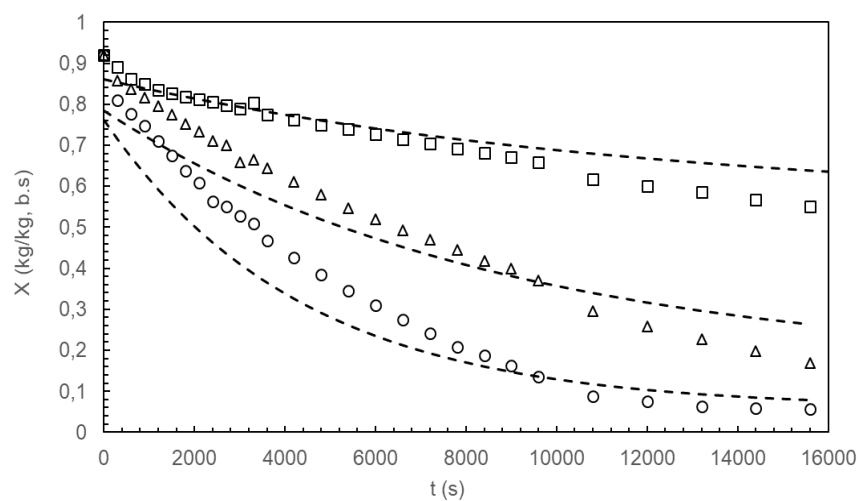
Assim, na Eq. (15) pode-se obter a entalpia ΔH por meio de uma linearização dos dados através do melhor modelo de ajuste (Cano-Higueta et al., 2015).

3. Resultados e Discussão

3.1. Secagem

A Figura 1 mostra os resultados experimentais da cinética de secagem do coco verde in natura nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. Observa-se por meio da Figura 1 que o período de secagem decresce com o aumento da temperatura do ar de secagem.

Figura 1 - Curvas de secagem do albúmen de coco verde nas temperaturas de 30 °C (●), 45 (■) e 60 (▲) simuladas pelo modelo Difusivo para geometria de placa plana infinita (---).



Fonte: Autores (2020).

Por meio da Figura 1, é possível observar que a umidade diminui continuamente com o tempo de secagem e com o aumento da temperatura, concordando assim com os fundamentos teóricos da teoria de secagem, que afirmam que com o aumento da temperatura, ocorrem maiores taxas de remoção de água do produto (Meneghetti et al., 2019). Segundo Almeida et al. (2020) a elevação da temperatura do ar de secagem desenvolve maior gradiente de umidade entre o produto e o ar, acarretando maior taxa de remoção de água, independentemente do tipo do material utilizado. Assim, a temperatura de 60 °C se mostrou mais adequada para a secagem, não apresentando resistência a remoção de água, acarretando um menor tempo de secagem.

A determinação do coeficiente de difusão (D_{ef}) (Equação 2) foi realizado ajustando o parâmetro por meio de regressão não linear na ferramenta SOLVER do Excel (Microsoft, Redmond, USA). Os resultados obtidos nesta etapa encontram-se dispostos na Tabela 1, sendo

que esses valores foram usados para cálculo da energia de ativação do sistema através da linearização Equação 3.

Tabela 1 - Coeficientes de difusão efetiva da água (D_{ef}) em função da temperatura e energia de ativação para o processo de secagem do albúmen de coco.

T (°C)	D_{ef} (m ² /s)	R^2	D_0	E_a (KJ/mol)
30	$1,703 \times 10^{-10}$	0,991		
45	$2,334 \times 10^{-10}$	0,993	6,342	71,44
60	$3,781 \times 10^{-9}$	0,995		

Fonte: Autores (2020).

Na Tabela 1 é possível observar que o aumento da temperatura favoreceu o processo de transferência de massa interna e conseqüentemente o aumento do coeficiente de difusão entre $1,073 \times 10^{-10}$ a $3,78 \times 10^{-9}$ m²/s, apresentando um coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1 para ambos os valores, comportamento também observado por Botelho et al. (2015) para os grão de sorgo, e Gomes et al. (2017) para folhas de capim cidreira.

Segundo Alves et al. (2019), os valores do coeficiente de difusividade para materiais alimentícios encontram-se dentro de uma faixa de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s, facilitando a difusão das moléculas. Para Araujo et al. (2017) normalmente o coeficiente de difusividade é utilizado, devido à complexidade, além de limitadas informações a respeito do movimento da água no interior dos alimentos durante a secagem.

Segundo Kashaninejad, Mortazavi, Safekordi, & Tabil (2007), a energia de ativação do processo difusivo é a energia mínima necessária para iniciar uma reação. A energia de ativação para o processo de secagem na faixa de temperatura estudada foi de 71,44 kJ/mol, este valor encontra-se em conformidade com os resultados relatados na literatura para secagem de produtos agrícolas, que pode variar de 12,7 a 110 kJ mol/l (Zogzas, Maroulis, & Marinou-Kouris, 1996).

3.2. Isotermas de sorção

Os dados experimentais de umidade de equilíbrio (X_e) em função da atividade da água (a_w) e temperaturas de 30, 45 e 60 °C para o albúmen de coco verde são mostrados na Tabela 2. Nesta, o valor de umidade de equilíbrio (X_e) representa a média das experiências realizadas

em triplicata. Pode-se observar que, à medida que a temperatura aumenta, a umidade do equilíbrio diminui (Iglesias & Chirife, 1995). Resultados semelhantes foram obtidos para abacaxi (Simal et al., 2007) e grãos de milho (Samapundo et al., 2007).

Tabela 2 - Umidade de equilíbrio de sorção e atividade de água do albúmen do Coco verde nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C.

Temperatura °C					
30		45		60	
a_w	X_e	a_w	X_e	a_w	X_e
0,005	3,578	0,008	2,856	0,009	1,156
0,047	3,749	0,054	2,956	0,062	1,269
0,168	3,945	0,183	3,125	0,198	1,524
0,357	4,215	0,377	3,383	0,395	1,812
0,571	4,586	0,584	3,489	0,598	2,105
0,755	4,995	0,762	3,758	0,769	2,599

Fonte: Autores (2020).

De acordo com (Rizvi, 2014), a composição dos alimentos pode causar a diminuição da umidade do equilíbrio, aumentando a temperatura em um determinado valor da atividade da água. A alta concentração de açúcar na polpa de coco pode ter sido responsável por uma inversão no comportamento das isotermas em altos níveis de atividade da água (Araujo et al., 2019).

3.3. Modelagem

Os modelos descritos na Tabela 1, foram ajustados aos dados experimentais de isotermas do albúmen do coco verde para as três temperaturas de estudo. Cada modelo, teve como parâmetros de validação estatístico os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (MSE). Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros dos modelos, obtidos para as isotermas de sorção.

Tabela 3 - Parâmetros estimados para os modelos nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C.

Modelos	Parâmetros	Temperatura °C		
		30	45	60
GAB	<i>a</i>	3,711	1,331	2,957
	<i>b</i>	1425,0	1225,0	9535,0
	<i>c</i>	0,339	0,642	2,750
	<i>R</i> ²	0,999	0,987	0,890
	<i>MSE</i>	0,008	0,034	0,028
BET	<i>a</i>	1,779	0,784	1,289
	<i>b</i>	4,9x10 ¹³	1,4x10 ⁸	4,7x10 ²
	<i>R</i> ²	0,867	0,886	0,801
	<i>MSE</i>	1,605	0,474	1,334
Langmuir	<i>a</i>	4,353	2,002	3,395
	<i>b</i>	759,98	105,41	469,87
	<i>R</i> ²	0,233	0,317	0,327
	<i>MSE</i>	0,327	0,330	0,874
Henderson	<i>a</i>	16,508	5,589	17,947
	<i>b</i>	1,0x10 ⁻¹¹	0,011	1,4x10 ⁻¹⁰
	<i>R</i> ²	0,812	0,876	0,872
	<i>MSE</i>	0,167	0,143	0,088
Halsey	<i>a</i>	2,3x10 ⁵	7,361	2,0x10 ⁵
	<i>b</i>	8,507	3,468	10,26
	<i>R</i> ²	0,992	0,997	0,987
	<i>MSE</i>	0,032	0,021	0,027
Iglesias e Chirife	<i>a</i>	3,807	1,358	3,024
	<i>b</i>	0,426	0,420	0,245
	<i>R</i> ²	0,867	0,886	0,801
	<i>MSE</i>	0,145	0,142	0,113
Caurie	<i>a</i>	10,217	3,489	1,403
	<i>b</i>	2,0x10 ¹³	6.6x10 ⁹	-0,209
	<i>R</i> ²	0,949	0,984	0,975
	<i>MSE</i>	1,865	0,143	0,035
Oswin	<i>a</i>	4,507	2,052	3,454
	<i>b</i>	0,055	0,154	0,049
	<i>R</i> ²	0,878	0,933	0,925
	<i>MSE</i>	0,135	0,105	0,066
Chung Pfof	<i>a</i>	4,673	2,252	3,596
	<i>b</i>	0,248	0,269	0,186
	<i>R</i> ²	0,696	0,689	0,775
	<i>MSE</i>	0,217	0,214	0,113

Fonte: Autores (2020).

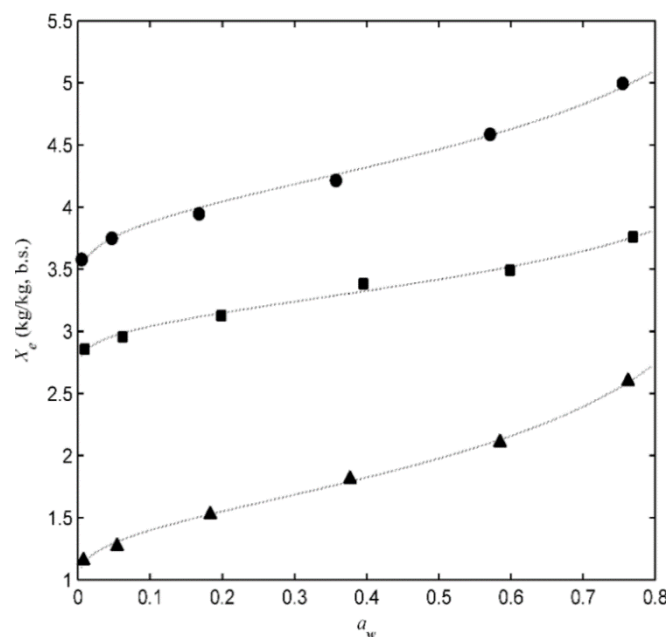
Observando os ajustes dos modelos na Tabela 3, pode-se observar que os valores obtidos nos modelos de GAB e Halsey apresentaram os melhores resultados dos ajustes estatísticos.

Estes valores são importantes para saber as condições estáveis de conservação do material, pois indicam a quantidade de água que está fortemente adsorvida no sítio do mesmo.

Assim, qualquer um dos dois modelos pode ser empregado para o cálculo das propriedades termodinâmicas sendo que, neste caso, o modelo de Halsey foi escolhido em função de ter apresentado alto coeficiente de determinação R^2 ($>0,99$) e baixo valor de MSE ($<10\%$), e devido ser um modelo de ampla aplicação em produtos agrícolas. Conforme proposto (Corrêa, Resende, & Ribeiro, 2005), utilizou o modelo de Halsey na modelagem das isotermas de sorção das espigas de milho.

A representação gráfica do modelo de Halsey em comparação aos pontos experimentais das isotermas de sorção pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Valores experimentais da umidade de equilíbrio do albúmen do coco verde em função da atividade de água às temperaturas de 30 °C (●), 45 (■) e 60 (▲) calculados pelo modelo de Halsey (-).



Fonte: Autores (2020).

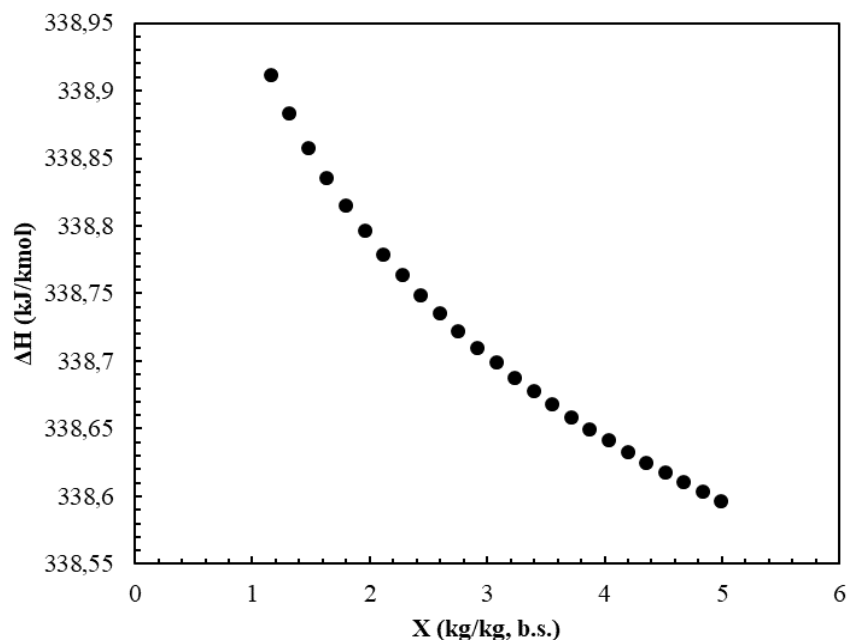
Na Figura 2, observam-se curvas isotérmicas, típicas de alimentos ricos em compostos solúveis, similares às mostradas para produtos como café, maçã, banana, abacaxi e alimentos ricos em açúcar, de acordo com a classificação de (Brunauer, Deming, Deming, & Teller, 1940).

Segundo Medeiros, Ayrosa, de Moraes Pitombo, & da Silva Lannes (2006), esta é a forma de isoterma mais comum em alimentos. Este comportamento também foi observado no estudo da polpa e casca da uva (Gabas, Telis-Romero, & Menegalli, 1999).

3.4. Determinação da entalpia de sorção da água

A Figura 3 mostra a localização da água ligada e o grau em que a interação água-sólido é maior do que a interação das moléculas de água, sendo que um valor máximo foi encontrado nas curvas, referente à entalpia diferencial (ΔH) de 338,92 kJ/mol corresponde à $X_e = 1,157$. Os valores máximos de ΔH foram encontrados na faixa de teor de umidade de equilíbrio de 1,157 a 1,633 kg/kg, b.s., constituindo estes locais os mais homogêneos em termos de energia e, portanto, mais estável para mudanças de aw no material em um processo de desidratação. Estes valores estão coerentes com os encontrados para o feijão-caupi, variando de 361 a 472 kJ/mol (Ayranci & Duman, 2005).

Figura 3 - Entalpia de sorção do albúmen em função da umidade de equilíbrio.



Fonte: Autores (2020).

Pode-se observar que a entalpia sorção aumenta à medida que o teor de umidade da polpa de coco diminui, uma vez que a entalpia representa a energia necessária para remover a água dos alimentos, conforme observado para banana (Villa-Vélez et al., 2012) e sementes de girassol (Campos et al., 2019).

4. Considerações Finais

De acordo com os dados obtidos o aumento da temperatura de secagem influenciou significativamente na redução da umidade do albúmen do coco *in natura*, o que viabiliza o aumento da conservação do produto, para aplicações industriais. O modelo de difusividade efetiva para placa plana baseado na Segunda Lei de Fick mostrou-se adequado para determinar a difusividade efetiva durante o processo de secagem, por apresentar um coeficiente de correlação quadrática (R^2) próximo de 1. Os valores da difusividade apresentaram um aumento de acordo com a elevação da temperatura, com valores variando entre $1,703 \times 10^{-10}$ a $3,781 \times 10^{-09}$ m²/s. Com o valor de energia de ativação obtido a partir dos coeficientes difusivos verificou-se que a mesma se encontra dentro do esperado para produtos agrícolas.

As isotermas de sorção obtidas pelo método gravimétrico estático para polpa de coco verde *in natura* apresentaram comportamento característico das isotermas obtidas para produtos alimentícios, típicas de alimentos que são ricos em compostos solúveis. O modelo Halsey apresentou um bom ajuste aos dados de isotermas de sorção da polpa de coco, com um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,99 e baixo valor de MSE (<10%). A entalpia de sorção aumentou à medida que o teor de umidade da polpa de coco diminuiu, mostrando fortes interações entre a água e os compostos da polpa, a entalpia diferencial (ΔH) para dessorção foi de 338,92 kJ/mol corresponde à $X_e = 1,157$. Portanto, este artigo pode ser útil em trabalhos futuros relacionados à secagem e armazenamento de polpa de coco verde.

Referências

- Almeida, R. L. J., Santos, N. C., dos Santos Pereira, T., de Alcântara Silva, V. M., de Alcântara Ribeiro, V. H., da Silva, L. R. I., & da Silva Eduardo, R. (2020). Melon seed drying kinetics described by a diffusion model. *Research, Society and Development*, 9(5), 32953146.
- Alves, R. A., Queiroz, A. J. d. M., de Figueirêdo, R. M., Silva, W. P. d., & Gomes, J. P. (2019). Secagem solar de feijão-caupi combinada com secagem em secador acumulador de calor. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 23(9), 709-715.
- Araújo, T. M. R. (2019). Influência da maltodextrina nas propriedades e na microestrutura da polpa de coco verde em pó. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza.

Araujo, W. D., Goneli, A. L. D., Corrêa, P. C., Hartmann Filho, C. P., & Martins, E. A. S. (2017). Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. *Revista Ciência Agronômica*, 48(3), 448-457.

Ayranci, E., & Duman, O. (2005). Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30 C. *Journal of food engineering*, 70(1), 83-91.

Basu, S., Shivhare, U., & Mujumdar, A. (2006). Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying technology*, 24(8), 917-930.

Bitencourt, M. A. F. (2020). Isotermas de dessecção, secagem e caracterização nutricional das amêndoas das castanha-do-Brasil da região amazônica. Dissertação de mestrado. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Botelho, F. M., Garcia, T. R. B., Viana, J. L., Botelho, S. D. C. C., & De Sousa, A. M. B. (2015). Cinética de secagem e determinação do coeficiente de difusão efetivo de grãos de sorgo. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 14(2), 260-272.

Brovchenko, I., & Oleinikova, A. (2008). Interfacial and confined water. *Elsevier*, 1(1), 25-29.

Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical society*, 62(7), 1723-1732.

Campos, R. C., Correa, P. C., Zaidan, I. R., Zaidan, Ú. R., & Leite, R. A. (2019). Isotermas de sorção de água de sementes de girassol: Análise termodinâmica. *Ciência e Agrotecnologia*, 43.

Cano-Higuita, D. M., Villa-Vélez, H. A., Telis-Romero, J., Váquiro, H. A., & Telis, V. R. N. (2015). Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioproducts Processing*, 93, 19-28.

Corrêa, P. C., Resende, O., & Ribeiro, D. M. (2005). Isotermas de sorção das espigas de milho: obtenção e Modelagem. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, 4(01).

Correia, I. M. S., Araújo, G., Paulo, J. B. A., & Sousa, E. M. B. D. (2014). Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus* L.) e Coco (*Cocos nucifera* L.) produzidos no Nordeste brasileiro. *Scientia Plena*, 10(3).

Crank, J. (1975). Diffusion in a sphere. *The mathematics of diffusion*, 89-103.

da Silva, A. C. (2014). Reaproveitamento da casca de coco verde. *Revista Monografias Ambientais*, 13(5), 4077-4086.

de Souza Ferreira, S. C., da Silva, H. W., & Rodovalho, R. S. (2011). Isoterma de dessorção e calor latente de vaporização da semente de pimenta Cumari Amarela (*Capsicum chinense* L.). *Revista Liberato*, 12(18).

Gabas, A., Telis-Romero, J., & Menegalli, F. (1999). Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying technology*, 17(4-5), 962-974.

Gomes, N. H. F., Neto, H. C. D. S., Alves, J. J. L., Rodovalho, R. S., & Sousa, C. M. (2017). Cinética de secagem de folhas de *Cymbopogon citratus*. *Engevista*, 19(2), 328-338.

Gonçalves, M. F. S., de Brito Bonamone, M., Lima, C. V. H., & Barbosa, F. B. M. H. (2019). Logística reversa do resíduo de coco verde. *Revista LOGS: Logística e Operações Globais Sustentáveis*, 1(1).

Goneli, A. L. D., Corrêa, P. C., De Oliveira, G. H. H., Gomes, C. F., & Botelho, F. M. (2010). Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. *International journal of food science & technology*, 45(4), 828-838.

Iglesias, H., & Chirife, J. (1995). An alternative to the Guggenheim, Anderson and De Boer model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. *Food Research International*, 28(3), 317-321.

Int, A. (2007). Official methods of analysis of AOAC International: AOAC international Gaithersburg, MD. *Journal of AOAC International*, 90(4), 1073-1083.

Kanojia, A., & Jain, S. K. (2017). Performance of coconut shell as coarse aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*, 140, 150-156.

Kashaninejad, M., Mortazavi, A., Safekordi, A., & Tabil, L. (2007). Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of food engineering*, 78(1), 98-108.

Labuza, T. P., Kaanane, A., & Chen, J. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food science*, 50(2), 385-392.

Leite, M., Furtado, C. R., Couto, L. O., Oliveira, F., & Correia, T. R. (2010). "Avaliação da biodegradação de compósitos de poli (εcaprolactona)/fibra de coco verde". *Polímeros*, 20(5), 339-344.

Mattos, A., Rosa, M., Crisóstomo, L., Figueiredo, M., & Veras, L. (2011). Processamento da casca de coco verde para a produção de pó e fibra. *Journal of the InterAmerican Society for Tropical Horticulture*, 53, 85-88.

Medeiros, M. L., Ayrosa, A. M. I. B., de Moraes Pitombo, R. N., & da Silva Lannes, S. C. (2006). Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. *Journal of food engineering*, 73(4), 402-406.

Meneghetti, V. L., Aosani, E., da Rocha, J. C., de Oliveira, M., Elias, M. C., & Pohndorf, R. S. (2019). Mathematical models for intermittent drying of rice/Modelos matematicos para a secagem intermitente de arroz em casca. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(10), 1115-1121.

Pham, L. J. (2016). Coconut (cocos nucifera). *Industrial Oil Crops*, 1(1), 231-242

Rizvi, S. S. (2014). Thermodynamic properties of foods in dehydration. *Engineering properties of foods*, 1(4), 261-348.

Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., & Debevere, J. M. (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of food engineering*, 79(1), 168-175.

Santana, I. A. (2012). Avaliação química e funcional da polpa de coco verde e aplicação em gelado comestível. Dissertação de mestrado. Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul.

Senhoras, E. M. (2003). Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. Monografia, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Economia, Campinas.

Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, Á., & Rosselló, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of food engineering*, 80(4), 1293-1301.

Singh, B., & Gupta, A. (2007). Mass transfer kinetics and determination of effective diffusivity during convective dehydration of pre-osmosed carrot cubes. *Journal of Food Engineering*, 79(2), 459-470.

Timmermann, E. O., Chirife, J., & Iglesias, H. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of food engineering*, 48(1), 19-31.

Villa-Vélez, H. A., Váquiro, H. A., Bon, J., & Telis-Romero, J. (2012). Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. *International Journal of Food Engineering*, 8(9), 1-21.

Zogzas, N., Maroulis, Z., & Marinos-Kouris, D. (1996). Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying technology*, 14(10), 2225-2253.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Nilton Silva Costa Mafra – 40,0%

Harvey Alexander Villa Velez – 30,0%

Everton Holanda Sales – 10,0%

Aline Medeiro Ferreira – 10,0%

Nielson Brito Sirotheau – 10,0%