

Modelagem de Isotermas de Sorção (DDI) em Grãos de Café Verde (*Coffee arabica* L.)

36

Gentil Andres Collazos-Escobar¹, Nelson Gutiérrez-Guzmán¹, Henry Alexander Váquiro-Herrera², Renso Alfredo Aragón¹, Erika Tatiana Cortes-Macías

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar as isotermas de sorção em grãos de café verde de alta qualidade para temperaturas de 25, 30 y 40°C e atividades de água entre 0.1 e 0.8 utilizando o método dinâmico de ponto de orvalho. Os dados de sorção foram modelados usando nove equações para representar a dependência do teor de água de equilíbrio com a atividade de água e a temperatura. O modelo DLP representou satisfatoriamente o efeito da temperatura sob o equilíbrio higroscópico nos grãos de café; apresentou-se um coeficiente de determinação ajustado maior que 0.97 e um erro quadrático médio menor que 0.01 kg·kg⁻¹ base seca, indicando um bom ajuste para fins práticos e pode-se aplicar para estabelecer as condições ótimas de armazenamento a fim de preservar e garantir a qualidade dos grãos de café verde.

Palavras-chave: Atividade de água, Umidade de equilíbrio, Higroscopicidade, Adsorção, Dessorção.

INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos exportados pelos países em desenvolvimento. É considerado um dos mais importantes no mundo pelo lucro de exportação e industrialização (Corrêa et al., 2010), no estado de grão cru ou café verde, é o mais comercializado nos mercados internacionais, representando até o 90% do valor total (Monteiro da Silva y Leite, 2013).

Os grãos de café verde são matrizes altamente higroscópicas (Iacheri et al., 2015),

¹ Faculdade de Engenharia. Centro Surcolombiano de Investigación en Café CESURCAFÉ. Universidad Surcolombiana. Neiva-Huila-Colombia. E-mail: gentilcollazosescobar09@gmail.com; cesurcafe@usco.edu.co

² Faculdade de Engenharia Agronômica, Universidad del Tolima, Ibagué-Tolima-Colombia. E-mail: havaquiro@ut.edu.co

podem trocar vapor de água e cheiros com o ambiente alterando sua qualidade. Portanto, o armazenamento é uma das operações de grande importância para garantir a qualidade do café (Poltronieri & Rossi, 2016). Os ambientes úmidos produzem incrementos do teor de água no alimento, acelerando as reações de deterioração causadas pelos microrganismos (Corrêa et al., 2010), pelo contrário, se o teor de água diminui, ocorrerá queda de peso, provocando prejuízo econômico (Yazdani et al., 2006).

Por meio das isotermas de sorção se pode analisar e estabelecer as condições ótimas de armazenamento. Elas são específicas para as matrizes alimentarias em termos de composição e estrutura e são importantes para desenhar e otimizar processos e equipamentos de armazenamento e secagem, bem como para a previsão de estabilidade e a vida útil durante o armazenamento (Yogendrarajah et al., 2015).

Vários modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos tem sido testados para o ajuste das isotermas de sorção. Porém, não existe um único modelo para descrever completamente a sorção nos produtos agro-alimentares (Bon et al., 2012), portanto, é necessário validar, a partir dos dados experimentais, o melhor modelo matemático para descrever o comportamento de sorção dos grãos de café verde.

isotermas de sorção do café tem sido geradas usando o método estático. Este método apresenta desvantagens em longos períodos para atingir o equilíbrio do produto, dificuldade em obter medições conclusivas e precisas, grandes amostras e grande habilidade do pesquisador para fazer as medições de peso durante a obtenção do equilíbrio (Schmidt & Lee, 2012). Estes inconvenientes tem sido resolvidos com o desenvolvimento da sorção dinâmica de vapor de água, no caso específico do método da isoterma de ponto de orvalho dinâmico (Icheri et al., 2015). Este método oferece alta disponibilidade de pontos experimentais, extensas condições de trabalho e grande precisão, eliminando as perturbações associadas com o manuseio das amostras e os possíveis fenômenos de transferência de massa com o ambiente onde o experimento é desenvolvido (Schmidt & Lee, 2012).

Ligar o efeito que exerce a temperatura na isoterma de sorção é importante porque os alimentos são frequentemente expostos a uma ampla faixa de temperaturas durante seu processamento e armazenamento (Eim et al., 2011).

Portanto, devido à importância de avaliar a higroscopicidade do café verde a partir da dependência do teor de água de equilíbrio com a atividade de água e a temperatura, o presente trabalho teve como objetivo determinar as isotermas de sorção dos grãos de café verde para 25, 30 y 40 °C e atividades de água entre 0.1 y 0.8 usando o método da isoterma de ponto de orvalho dinâmico e avaliar a capacidade de diversos modelos matemáticos para estimar o fenômeno de sorção no alimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Nove amostras de café variedade Colombia, Castillo e Caturra (*Coffea arabica* L.) da região de Huila (Colômbia), foram analisadas sensorialmente por meio da metodologia da SCAA (Specialty Coffee Association of America) e processadas no Centro Surcolombiano de Investigación en Café CESURCAFÉ, por quatro degustadores expertos (SCAA, 2015). Foram feitas as isotermas de trabalho em atividades de água entre 0.1 y 0.8 e temperaturas de 25, 30 y 40°C pelo método da isoterma de ponto de orvalho dinâmico (DDI). As medições foram realizadas em triplicata usando o Vapor Sorption Analyzer (VSA Aqualab Decagon Device, Inc. Pullman, WA), com intervalos de atividade de água de 0.01 para adsorção, 0.01 para desorção e fluxo de ar de 100 ml·min⁻¹. Os dados experimentais foram modelados usando nove expressões matemáticas como se observa na tabela 1, onde X_e é o teor de água de equilíbrio (kg·kg⁻¹, base seca), a_w é a **atividade de água**, X_m , K e C são os parâmetros do modelo de GAB, T é a temperatura absoluta (K) e b_i são os parâmetros dos modelos empíricos.

TABELA 1 Expressões matemáticas para a modelagem de grãos de café verde

| Modelo | Referência | Expressão Matemática | Equação |
|------------------|-------------------------------|--|---------|
| GAB | (Corrêa et al., 2010) | $X_e = \frac{X_m K (C/T) a_w}{[(1 - K a_w)(1 - K a_w + K (C/T) a_w)]}$ | (1) |
| Smith | (Shigehisa, et al., 2015) | $X_e = b_1 + b_2 \ln(1 - a_w)$ | (2) |
| Kunh | (Domian, et al., 2018) | $X_e = \left(\frac{b_1}{\ln a_w} + b_2 \right)$ | (3) |
| White and Eiring | (Sormoli & Langrish, 2015) | $X_e = \frac{1}{(b_1 + b_2 a_w)}$ | (4) |
| Oswin | (Shigehisa, et al., 2015) | $X_e = b_1 \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{b_2}$ | (5) |
| Chung-Pfost | (Mousa et al., 2012) | $X_e = b_1 + b_2 \ln(-\ln a_w)$ | (6) |
| Peleg | (Yogendrarajah, et al., 2015) | $X_e = b_0 a_w^{b_1} + b_2 a_w^{b_3}$ | (7) |
| Polynomial | (Mousa et al., 2012) | $X_e = b_0 + b_1 a_w + b_2 a_w^2 + b_3 a_w^3$ | (8) |
| DLP | (Shittu et al., 2015) | $X_e = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3$ $x = \ln(-\ln a_w)$ | (9) |

*Foi considerado que os parâmetros das equações empíricas têm uma dependência linear com a temperatura .

Para o ajuste e a estimação dos modelos matemáticos realizou-se uma análise de regressão não linear com a ferramenta Curve Fitting de Matlab® R2017a (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). O coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e a raiz do erro quadrático médio ($RMSE$) foram usadas para avaliar o ajuste dos modelos. Segundo Bastioğlu et al (2017), se considera que um modelo é aceitável se o $RMSE$ é inferior a $0.1 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s. Em termos gerais altos valores de R^2 e R^2_{adj} e baixos valores de $RMSE$ mostram alto ajuste (Yang et al., 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 apresenta os cinco modelos generalizados com o melhor ajuste dos dados experimentais ligado ao efeito da temperatura; o modelo DLP se pode considerar o que melhor representou os dados experimentais, devido a que conseguiu um valor de R^2_{adj} maior que 0.97 e valores de $RMSE$ menores que $0.01 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ b.s. Além disso, os intervalos de confiança que apresentam todos os parâmetros do modelo foram estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%, indicando um bom ajuste para fins práticos (Baptestini et al., 2017), portanto, se pode aplicar para prever ou estabelecer as condições ótimas de armazenamento (umidade relativa e temperatura) em função do teor de água de equilíbrio nos grãos de café verde. O modelo Polynomial mostrou alta correspondência com os dados experimentais e parâmetros estatisticamente significativos, porém, apresentou um maior número de parâmetros que o modelo DLP. Um menor número de parâmetros para a modelagem não só simplifica os cálculos, mas também contribui para obter valores mais confiáveis, devido a que diminuem os graus de liberdade no procedimento de identificação (García-Pérez et al., 2008). Os outros quatro modelos matemáticos (White and Eiring, Oswin, Chung-Pfost, Peleg) não conseguem descrever adequadamente o fenômeno de sorção do produto, devido a que apresentam baixo ajuste ($R^2_{adj} \leq 0.90$; $RMSE \geq 0.005 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.).

TABELA 2. Modelos matemáticos para a representação das curvas de equilíbrio higroscópico dos grãos de café verde

| Modelos | Parâmetros | Intervalos de confiança 95% | R^2_{adj} | RMSE |
|------------|---|--|-------------|-------|
| GAB | $X_m = 0.123 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ b.s $K = 0.163$ $C = 4.287 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$ | [0.12, 0.126] [0.136, 0.190] [3.962×10^4 , 4.612×10^4] | 0,918 | 0.003 |
| Polynomial | $b_{3,1} = -1.682$ $b_3 = 7.093 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $b_{2,1} = 1.009$ $b_2 = -5.657 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $b_1 = 1.223 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ $b_0 = 0.0564$ | [-2.001, -1.363] [6.046×10^{-3} , 8.141×10^{-3}] [0.7855, 1.232] [-6.399×10^{-3} , -4.915×10^{-3}] [1.161×10^{-3} , 1.285×10^{-3}] [0.05412, 0.05869] | 0.967 | 0,002 |

| | | | | |
|-------|--|--|-------|-------|
| DLP | $b_3 = -3.675 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $b_{2,1} = -0.1366$ $b_2 = 3.899 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $b_1 = -5.694 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ $b_0 = 0.1197$ | $[-3.934 \times 10^{-5}, -3.416 \times 10^{-5}]$ $[-0.1467, -0.1266]$ $[3.571 \times 10^{-4}, 4.227 \times 10^{-4}]$ $[-5.878 \times 10^{-5}, -5.509 \times 10^{-5}]$ $[0.1193, 0.1201]$ | 0.971 | 0.002 |
| Smith | $b_{2,1} = 0.1905$ $b_2 = -6.956 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $b_{1,1} = 0.2114$ $b_1 = -3.447 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ | $[0.1532, 0.2277]$ $[-8.181 \times 10^{-4}, -5.731 \times 10^{-4}]$ $[0.1746, 0.2482]$ $[-4.66 \times 10^{-4}, -2.234 \times 10^{-4}]$ | 0.917 | 0.003 |
| Kunh | $b_{2,1} = 0.1826$ $b_2 = -2.358 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $b_{1,1} = 0.07351$ $b_1 = -2.655 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ | $[0.1486, 0.2165]$ $[-3.477 \times 10^{-4}, -1.239 \times 10^{-4}]$ $[0.05912, 0.0879]$ $[-3.128 \times 10^{-4}, -2.182 \times 10^{-4}]$ | 0.921 | 0.003 |

A figura 1 mostra os valores experimentais e os estimados com o modelo DLP para 25, 30 y 40 °C. As isotermas DDI resultantes são da forma tipo II de acordo com a classificação de Brunauer (1940) e relatada por Iaccheri et al (2015) e Pittia, et al (2006) no café verde. As isotermas mostraram um grande aumento do teor de água de equilíbrio em intervalos de atividade de água de 0.1-0.4 e 0.6-0.8. Labuza & Altunakar (2007) explicam que o comportamento observado na figura 1 acontece pelos efeitos aditivos da lei de Raoult, efeitos da capilaridade e interações da água superficial, relatam que neste tipo de isotermas são observadas duas regiões de inflexão, uma próxima de 0.2-0.4 e outra de 0.6-0.7 de atividade de água, resultado das mudanças na magnitude dos efeitos físicos e químicos separados; acumulação de multicamadas e enchimento de pequenos poros na região inferior, seguido por inchaço, preenchimento de poros dilatados e dissolução de solutos na região superior.

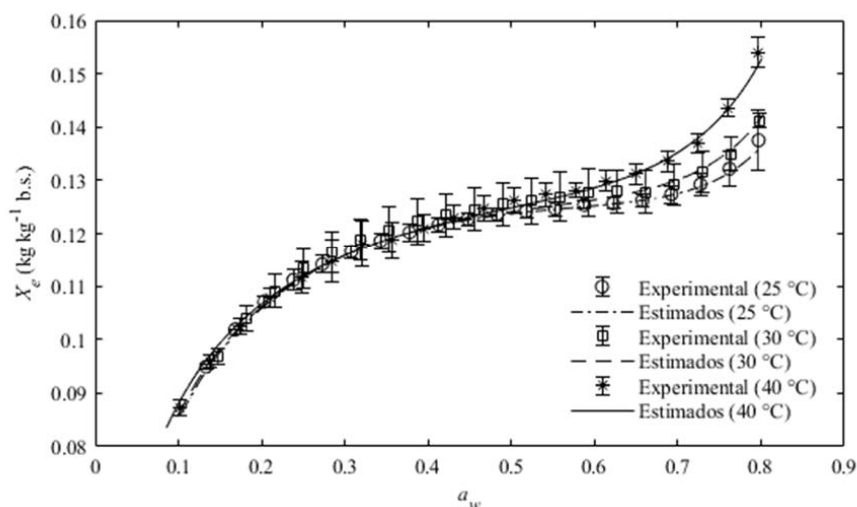


FIGURA 1. Valores experimentais e estimados das isotermas de trabalho dos grãos de café verde para todas as temperaturas avaliadas

Observa-se o efeito da temperatura sobre as isotermas de sorção em atividades de água maiores; efeito estatisticamente significativo e diferenciado para a isoterma de 40°C no intervalo de atividades de água de 0.75-0.8. Os resultados permitem inferir que a higroscopicidade dos grãos de café verde aumentou com a temperatura, um efeito similar ao relatado por Eim et al (2011) para cenoura. Os autores atribuem esse comportamento ao alto teor de açúcar, mudança na estrutura cristalina do açúcar para estado amorfo e aumento do número de sítios de sorção quando os biopolímeros incham.

As curvas de equilíbrio higroscópico obtidas pelo método de isotermas de ponto de orvalho dinâmico oferecem alta disponibilidade de pontos experimentais, ampla gama de trabalho e grande precisão, proporcionando uma grande vantagem para a modelagem dos dados experimentais. Sendo detalhadas e com alta resolução, facilitam o ajuste dos modelos às tendências das zonas de adsorção e dessorção e permitem obter expressões gerais capazes de representar o fenômeno de sorção em função de diferentes condições de temperatura e umidade relativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAPTESTINI, M. F.; CORRÊA, P. C.; HORTA DE OLIVEIRA, G. H; CECON, P. R.; SOARES, F. N. F. **Kinetic modeling of water sorption by roasted and ground coffee**. Acta Scientiarum. 2017. Disponível em: <DOI: 10.4025/actasciagron.v39i3.32576>. Acesso em: 19 jul. 2018.

BASTIOĞLU, A. Z.; KOÇ, M.; ERTEKIN, F. G.; 2017. **Moisture sorption isotherm of microencapsulated extra virgin olive oil by spray drying**. Food Measure. Disponível em: <DOI: 10.1007/s11694-017-9507-4>. Acesso em: 19 jul. 2018.

BON, J.; VAQUIRO, H. A.; MULET, A. **Modeling sorption isotherms and isosteric heat of sorption of mango pulp cv. tommy atkins**. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-356120120002000>. Acesso em: 19 jul. 2018.

BRUNAUER, S.; DEMING, S. L.; DEMING, E. W.; TELLER, E. **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases**. J. Am. Chem. Soc. 1940. Disponível em: <DOI: 10.1021/ja01864a025>. Acesso em: 19 jul. 2018.

CORRÊA, P.C.; GONELI, L. A.; JUNIOR, A.; OLIVEIRA, H. G.; VALENTE, D. **Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of coffee in different processing levels**. International Journal of Food Science and Technology. 2010. Disponível em: <DOI:10.1111/j.1365-2621.2010.02373.x>. Acesso em: 19 jul. 2018.

DOMIAN, E.; BRYNDA-KOPYTOWSKA, A.; CIESLA, J.; GÓRSKA, A. **Effect of carbohydrate type on the DVS isotherm-induced phase transitions in spray-dried fat-filled pea protein-based powders**. Journal of Food Engineering. 2018. Disponível em: DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.11.012>. Acesso em: 19 jul. 2018.

EIM, V. S.; ROSSELLO, G.; FEMENIA, A.; SIMAL, S. **Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Carrot**. International Journal of Food Engineering. 2011. Disponível em: <DOI: 10.2202/1556-3758.1804>. Acesso em: 19 jul. 2018.

GARCÍA-PÉREZ, J. V; CÁRCEL, J. A; CLEMENTE, G; MULET, A. **Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats**. 2008. Disponível em: <doi:10.1016/j.lwt.2007.02.010>. Acesso em: 26 jul. 2018

IACCHERI, E.; LAGHI, L.; CEVOLI, C.; BERARDINELLI, A.; RAGNI, L.; ROMANI, S.; ROCCULI, P. **Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans**. Journal of Food Engineering. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.08.016>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

LABUZA, P. T.; ALTUNAKAR, B. **Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. 2007. Disponível em: <DOI: 10.1002/9780470376454.ch5>. Acesso em: 19 jul. 2018.

MONTEIRO DA SILVA, O.; LEITE, M. C. A. **Income Content of the World Coffee Exports**. AD-minister. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-02792013000100005>. Acesso em: 19 jul. 2018.

MOUSA, W.; MOHAMAD, F.; JINAP, S. G.; MOHD, H.; RADU, S. **Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of Malaysian paddy**. J Food Sci Technol. 2012. Disponível em: <DOI 10.1007/s13197-012-0799-4>. Acesso em: 19 jul. 2018.

PITTIA, P.; NICOLI, M. C.; SACCHETTI, G. **Effect of moisture and water activity on textural properties of raw and roasted coffee beans**. Journal of Texture Studies. 2007. Disponível em: <DOI: 10.1111/j.1745-4603.2007.00089.x>. Acesso em: 19 jul. 2018.

POLTRONIERI, P.; ROSSI, F. 2016. **Challenges in Specialty Coffee Processing and Quality Assurance. Challenges**. 2016. Disponível em: <DOI:10.3390/challe7020019>. Acesso em: 19 jul. 2018.

SCAA - Specialty Coffee Association of America. **SCAA Protocols cupping specialty**. 2015. Disponível em: <<http://scaa.org/?page=resources&d=cupping-protocols>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

SCHMIDT, S. J.; LEE, W. J. **Comparison Between Water Vapor Sorption Isotherms Obtained Using The New Dynamic Dewpoint Isotherm Method and those Obtained Using The Standard Saturated Salt Slurry Method.** International Journal of Food Properties 15(1-2):236-248, 2012. Disponível em: <DOI: 10.1080/10942911003778014>. Acesso em: 19 jul. 2018.

SHIGEHISA, T.; INOUE, T.; KUMAGAI, H. **Matemathical model of water sorption isotherms of UBC.** Fuel Processing Technology. 2015. Disponível em: <DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.023>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

SHITTU, T. A.; IDOWU-ADEBAYO, F.; ADEDOKUN, I. I.; ALADE, O. **Water vapor adsorption characteristics of starch-albumen powder and rheological behavior of its paste.** Nigerian Food Journal. 2015. Disponível em: DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nifoj.2015.04.014>. Acesso em: 19 jul. 2018.

SORMOLI, M. E.; LANGRISH, T. A.G. **Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder.** LWT - Food Science and Technology. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2014.09.064>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z. **Water desorption isotherm and drying characteristics of green soybean.** Journal of Stored Products Research. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jspr.2014.10.006>>. Acesso em: 19 jul. 2018.

YAZDANI, M.; SAZANDEHCHI, P.; AZIZI, M.; GHOBADI, P. **Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio.** Eur Food Res Technol. 2006. Disponível em: <DOI 10.1007/s00217-006-0256-6>. Acesso em: 19 jul. 2018.

YOGENDRARAJAH, P.; SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; DE SAEGER, S.; DE MEULENAER, B. **Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (*Piper nigrum* L.).** LWT - Food Science and Technology. 2015. Disponível em: <DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.045>>. Acesso em: 19 jul. 2018.