

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO  
RIO DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo Cinético e Termodinâmico da Secagem das  
Sementes de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas L.*)**

**Beatriz Autullo Ramos**

**2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA SECAGEM DAS  
SEMENTES DE PINHÃO-MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*)**

**BEATRIZ AUTULLO RAMOS**

*Sob a Orientação da Professora*  
**Dr<sup>a</sup> Marisa Fernandes Mendes**

*e Co-orientação do Professor*  
**Dr. Maurício Cordeiro Mancini**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química

Seropédica, RJ  
Agosto de 2013

660  
R175e  
T

Ramos, Beatriz Autullo, 1986-  
Estudo cinético e termodinâmico da  
secagem das sementes de pinhão-manso /  
Beatriz Autullo Ramos - 2013.  
83 f. : il.

Orientador: Marisa Fernandes Mendes.  
Dissertação (mestrado) - Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de  
Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Bibliografia: f. 59-65.

1. Engenharia química - Teses. 2.  
Cinética química - Teses. 3. Termodinâmica  
- Teses. 4. Pinhão-manso - Teses. I.  
Mendes, Marisa Fernandes, 1971-. II.  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**BEATRIZ AUTULLO RAMOS**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/08/2013

---

Prof<sup>a</sup>. Marisa Fernandes Mendes (D.Sc./ Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
(Orientadora e Presidente)

---

Prof. Luís Américo Calçada (D.Sc./ Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

---

Prof<sup>a</sup>. Andrea Lúcia Teixeira Charbel (D.Sc./ Escola de Engenharia/  
Departamento de Engenharia Química/UFMG)

Aos meus pais Francisco e Sonia  
pelo apoio e amor incondicional,  
Ao Leonardo  
pelo companheirismo,  
paciência e compreensão.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor incontestável, incentivo, por compreenderem minha ausência em alguns momentos e por me fazerem acreditar que eu era capaz.

Ao Leonardo pelo amor, sempre um porto seguro nos meus momentos de insegurança.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marisa Fernandes Mendes, pela orientação, valiosos ensinamentos e confiança durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Maurício Cordeiro Mancini, pelas sugestões, colaboração e participação na execução deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À FAPERJ, pelo apoio financeiro.

À empresa NNE Minas Agro Florestal, pela doação das amostras de sementes de pinhão-manso.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que foi mais que uma universidade, foi minha segunda casa.

## RESUMO

RAMOS, Beatriz Autullo. **Estudo cinético e termodinâmico da secagem das sementes de pinhão-mansão**. 2013 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

O objetivo deste trabalho foi obter as isotermas de sorção, analisar a cinética de secagem da semente do pinhão-mansão, realizar a modelagem matemática dos experimentos da isoterma de equilíbrio e de cinética, e o estudo termodinâmico do processo. Utilizaram-se sementes com teor de umidade inicial de 8 a 10 %, em base seca. Os experimentos de determinação da isoterma de equilíbrio foram realizados utilizando dois equipamentos: o medidor de atividade de água e o banho térmico, com faixas de temperatura de 30, 40 e 50 °C, para o primeiro, e de 40, 50 e 60 °C, para o segundo. As isotermas obtidas pelo banho térmico foram obtidas através do método das soluções salinas saturadas de MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, NaCl e NaBrO<sub>3</sub> e o tempo para atingir o equilíbrio foi, em geral, de 20 dias. Foram realizados nove experimentos de cinética, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, com velocidade superficial do gás de 397, 794 e 1190 cm/min, com duração de trezentos e sessenta minutos. O melhor modelo matemático selecionado para descrever o comportamento higroscópico das isotermas foi o Oswin, para o medidor de atividade de água, e o de Caurie, para o banho térmico, pois apresentaram os menores desvios e os maiores coeficientes de determinação. Através da ANOVA verificou-se que somente a atividade de água apresentou influencia significativa sobre a umidade de equilíbrio para os experimentos de isoterma, em ambos os equipamentos. Nove modelos matemáticos foram testados para a simulação da cinética sendo que o modelo de “Dois termos exponenciais” apresentou os menores desvios e os maiores coeficientes de determinação. Observou-se que a temperatura e a velocidade superficial do gás não influenciaram significativamente os experimentos de cinética. Para os cálculos das propriedades termodinâmicas foram utilizados os modelos que melhor ajustaram os dados dos dois experimentos para obtenção das isotermas de sorção. Os valores positivos de entalpia e entropia diferencial, para ambos os estudos, mostraram que o processo de sorção de água nos grãos de pinhão-mansão é endotérmico e irreversível. Os valores negativos da variação da energia livre de Gibbs, para os dois estudos, indicaram que o processo de sorção ocorre de forma espontânea para as condições de temperatura avaliadas. A teoria compensatória entalpia-entropia foi aplicada de forma satisfatória, e o teste de Krug mostrou que a temperatura isocinética foi diferente da temperatura média harmônica nos dois estudos realizados.

Palavra-chave: atividade de água, cinética de secagem, propriedades termodinâmicas.

## ABSTRACT

The aim of this study was to obtain the sorption isotherms, analyze the kinetics of drying *jatropha* seeds, perform mathematical modeling of sorption isotherms and kinetic experiments, and to study the thermodynamics of the process. Seeds with initial moisture content of 8-10%, dry basis, were used. The sorption isotherms were found using two experimental devices: a water activity meter and a thermal bath with temperatures adjusted at 30, 40 and 50 °C for the first apparatus and 40, 50 and 60 °C for the second one. To obtain the sorption isotherms with a thermal bath the method of saturated saline solutions of MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, NaCl, and NaBrO<sub>3</sub> was applied and the time to reach equilibrium was, generally, 20 days. Nine kinetic experiments were performed setting temperatures at 30, 40 and 50 °C, and the superficial gas velocity at 397, 794 and 1190 cm/min, with duration of three hundred and sixty minutes. Oswin's mathematical model was the best to describe the hygroscopic behavior of the isotherms found with the water activity meter, while Caurie's model was the best for the thermal bath data, because they showed the lowest deviations and the highest coefficients of determination. ANOVA indicated that only the water activity has significant influence over the equilibrium moisture on the sorption isotherm experiments, in both equipments. Nine mathematical models were tested to simulate the kinetics and the "two exponential terms" model presented the lowest deviations and highest coefficients of determination. It was observed that the temperature and superficial gas velocity did not significantly influence the kinetic experiments. For calculation of the thermodynamic properties the models that best fitted the data of the two experiments to obtain the sorption isotherms were used. The positive values of the differential enthalpy and entropy for both studies showed that the sorption process of *jatropha* seeds is endothermic and irreversible. The negative values of the Gibbs free energy variation for both studies indicated that the sorption process occurs spontaneously for the temperature conditions evaluated. The enthalpy-entropy compensation theory was applied satisfactorily and Krug's test showed that the isokinetic temperature was different from the harmonic mean temperature in both studies.

Keyword: water activity, drying kinetics, thermodynamic properties.



## LISTAS DE SÍMBOLOS

$a, a_1, a_2, b, c, k, g$  e  $h$  – parâmetros dos modelos de secagem  
 $A, B, C, D, K$  e  $X_m$  – parâmetros dos modelos de isoterma  
 $a_w$  – atividade de água  
 $a_{w1}$  e  $a_{w2}$  – valores de atividade de água nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  (K)  
 $m$  – número de par de dados de entalpia e entropia diferencial  
 $M_{ss}$  – massa de sólido seco (g)  
 $M_{su}$  – massa de sólido úmido (g)  
 $n$  – número de isotermas de sorção  
 $N$  – número total de observações  
 $p$  – pressão parcial de vapor de água na superfície do material (Pa)  
 $p_0$  – pressão parcial de vapor da água pura (Pa)  
 $Q_{st}$  – calor isostérico integral ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $q_{st}$  – entalpia diferencial ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $\bar{q}_{st}$  – entalpia média ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $R$  – constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $S_d$  – entropia diferencial ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $\bar{S}_d$  – entropia média ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
 $T$  – temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )  
 $t$  – tempo (min)  
 $T_{hm}$  – temperatura média harmônica (K)  
 $T_i$  – temperatura da  $i$ -ésima isoterma (K)  
 $T_{\beta}$  – temperatura isocinética (K)  
 $v_g$  – velocidade superficial do gás de secagem (cm/min)  
 $W$  – umidade adimensional (razão de umidade)  
 $x$  – fração molar de água  
 $Y$  – umidade do produto  
 $Y_0$  – umidade inicial  
 $Y_{se}$  – umidade de equilíbrio (massa água/massa de sólido seco)  
 $Y_{sei}$  – valor observado na  $i$ -ésima observação  
 $Y_{sep,i}$  – valor previsto pelo modelo correspondente à  $i$ -ésima observação  
 $\gamma$  – coeficiente de atividade  
 $\Delta G$  – energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )  
 $\lambda_{vap}$  – calor latente de vaporização da água livre ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos de isoterma de sorção.....	11
Tabela 2 - Modelos empíricos de curvas de secagem para período de taxa decrescente. ...	23
Tabela 3 - Valores de atividade de água das soluções aquosas saturadas nas temperaturas estudadas.....	26
Tabela 4 – Valores codificados de temperatura e atividade de água com seus respectivos valores de umidade de equilíbrio.....	34
Tabela 5 – Análise estatística da influência das condições operacionais sobre a umidade de equilíbrio, para a obtenção das isotermas das sementes de pinhão-manso, utilizando o modelo multilinear.....	34
Tabela 6 – Dados experimentais utilizados no ajuste de parâmetros. ....	35
Tabela 7 – Estimativa dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-manso, para os dados obtidos pelo medidor de atividade de água. ....	36
Tabela 8 - Dados de equilíbrio de sorção para as sementes de pinhão-manso.....	38
Tabela 9 – Análise da influência da temperatura nos experimentos de isoterma das sementes do pinhão-manso.....	39
Tabela 10 - Análise da influência da atividade de água nos experimentos de isoterma das sementes do pinhão-manso.....	39
Tabela 11 – Parâmetros preditos e desvios encontrados para os modelos na correlação dos dados de equilíbrio. ....	40
Tabela 12 – Análise estatística da influência da vazão nos experimentos. ....	42
Tabela 13 - Análise estatística da influência da temperatura nos experimentos. ....	43
Tabela 14 – Valores de umidade de equilíbrio para cálculo de umidade adimensional.....	43
Tabela 15 – Valores de umidade adimensional (razão de umidade) calculados. ....	44
Tabela 16 - Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Dois termos exponenciais (Saraf-Eldeen).....	44
Tabela 17 – Parâmetros do modelo de Caurie.....	47
Tabela 18 – Valores de umidade de equilíbrio para o cálculo de umidade adimensional...	48
Tabela 19 - Valores de umidade adimensional calculados.....	48
Tabela 20 - Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de dois termos exponenciais. ...	49
Tabela 21 – Dados de atividade de água calculados. ....	52
Tabela 22 – Valores calculados de entalpia e entropia diferencial para o medidor e o banho. ....	53
Tabela 23 – Valores calculados de calor isostérico de sorção.....	55
Tabela 24 - Temperatura isocinética para as sementes de pinhão-manso. ....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagens do pinhão-mansô (A) frutos secos presos à planta, (B) frutos secos, (C) fruto em deiscência, (D) sementes. - Fonte: ARRUDA <i>et al.</i> (2004). .....	3
Figura 2 – Isoterma genérica adsorção-dessorção .....	8
Figura 3 – Modelo de uma célula de equilíbrio por proximidade. ....	9
Figura 4 – Esquema de montagem experimental para obtenção de isoterma de sorção por um método dinâmico. Fonte: WILSON (1921). ....	9
Figura 5 - Distribuição da umidade em (a) sólido não poroso e (b) sólido poroso. ....	16
Figura 6 – Curvas de cinética de secagem: (a) teor de umidade em função do tempo em uma curva de secagem típica em condições constantes de secagem, (b) curva de taxa de secagem em função do teor de umidade. Fonte: MCCABE <i>et al.</i> (1993). ....	17
Figura 7 – Variáveis que influenciam na secagem .....	18
Figura 8 – Classificação dos secadores com base no método de operação. ....	21
Figura 9 – Cultivo do pinhão-mansô na cidade de Janaúba. ....	26
Figura 10 – Medidor de atividade de água Decagon AquaLab 4TE. ....	27
Figura 11 – Banho térmico. ....	27
Figura 12 – Representação do secador piloto utilizado nos experimentos de secagem. ....	28
Figura 13 – Aparato experimental utilizado no acondicionamento de grãos de pinhão-mansô para a determinação do teor de umidade de equilíbrio higroscópico. ....	29
Figura 14 – Distribuição do resíduo do modelo de Oswin, para a isoterma das sementes do pinhão-mansô. ....	37
Figura 15 – Valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo de Oswin, para a isoterma das sementes do pinhão-mansô. ....	37
Figura 16 – Dados experimentais e calculados pelo modelo Oswin (1946), para a isoterma de sorção. ....	38
Figura 17 - Distribuição do resíduo para o pinhão-mansô do modelo de Caurie. ....	40
Figura 18 – Dados de equilíbrio de sorção experimentais e preditos pelo modelo de Caurie, para a isoterma das sementes do pinhão-mansô. ....	41
Figura 19 – Dados de teor de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo de Caurie (1970). ....	41
Figura 20 - Dados experimentais a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais. ....	45
Figura 21 - Dados experimentais a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais. ....	46
Figura 22 - Dados experimentais a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais. ....	46
Figura 23 - Valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais. ....	47
Figura 24 – Dados experimentais, com $v = 397\text{ cm/min}$ , ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais. ....	49
Figura 25 - Dados experimentais, com $v = 794\text{ cm/min}$ , ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais. ....	50
Figura 26 - Dados experimentais, com $v = 1190\text{ cm/min}$ , ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais. ....	50
Figura 27 - Valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v_g = 397\text{ cm/min}$ . ....	51

Figura 28 - Relação entre atividade de água e temperatura, $\ln(a_w)$ versus $1/T$ dados do medidor de atividade de água. ....	52
Figura 29 - Relação entre atividade de água e temperatura, $\ln(a_w)$ versus $1/T$ dados do banho térmico. ....	53
Figura 30 – Entropia diferencial versus umidade de equilíbrio para as sementes de pinhão-mansó.....	54
Figura 31 - Calor isostérico integral em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para a sorção das sementes de pinhão-mansó. ....	55
Figura 32 – Entalpia diferencial versus entropia diferencial para as sementes de pinhão-mansó.....	56

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Pinhão-manso.....	3
2.2	Atividade de Água.....	5
2.3	Isoterma de Sorção.....	7
2.3.1	Métodos de obtenção das isotermas de sorção.....	8
2.3.2	Modelos de isoterma de sorção.....	10
2.4	Propriedades Termodinâmicas.....	12
2.4.1	Entalpia diferencial e calor isostérico integral.....	12
2.4.2	Entropia diferencial.....	13
2.4.3	Energia livre de Gibbs.....	14
2.4.4	Teoria da compensação entalpia-entropia.....	14
2.4.5	Temperatura isocinética.....	15
2.5	Secagem.....	15
2.5.1	Fundamentação teórica.....	15
2.5.2	Mecanismos de secagem.....	16
2.5.3	Taxa de secagem.....	17
2.5.4	Variáveis que influenciam a operação de secagem.....	18
2.5.5	Métodos de secagem.....	19
2.5.6	Tipos de secadores.....	20
2.5.7	Modelos de secagem.....	22
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1	Material.....	26
3.1.1	Isoterma de sorção.....	26
3.1.2	Secagem.....	27
3.2	Metodologia.....	28
3.2.1	Isoterma de sorção.....	28
3.2.2	Cinética de secagem.....	30
3.3	Análise estatística das variáveis.....	30
3.4	Modelagem Matemática.....	30
3.4.1	Isoterma de equilíbrio.....	30
3.4.2	Cinética de secagem.....	31
3.5	Propriedades Termodinâmicas.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Isoterma de Sorção.....	33
4.1.1	Resultados para o medidor de atividade de água.....	33

4.1.2	Resultados obtidos no banho térmico .....	38
4.2	Estudo Cinético.....	42
4.2.1	Avaliação dos efeitos das variáveis operacionais sobre a cinética de secagem .....	42
4.2.2	Modelagem da cinética de secagem baseada nos dados do medidor de atividade de água .....	43
4.2.3	Modelagem da cinética de secagem baseada nos dados do banho térmico .....	47
4.3	Estudo Termodinâmico.....	51
4.3.1	Entalpia e entropia diferencial .....	51
4.3.2	Calor isostérico de sorção .....	54
4.3.3	Teoria compensatória entalpia-entropia.....	56
5	CONCLUSÕES .....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59
	ANEXOS.....	66
	Anexo A: Dados experimentais, obtidos através do medidor de atividade de água, na temperatura de 30 °C.....	66
	Anexo B: Dados experimentais, obtidos através do medidor de atividade de água, na temperatura de 40 °C e 50°C.....	67
	Anexo C: Distribuição do resíduo para o pinhão-manso, modelos de Henderson, Chung-Pfost, Kuhn, Iglesias e Chirifi, Caurie e Benedetti.....	68
	Anexo D: Valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelos modelos de Henderson, Kuhn, Chung-Pfost, Caurie e Benedetti, para a isoterma das sementes do pinhão-manso. ....	69
	Anexo E: Dados obtidos através dos experimentos realizados pelo banho térmico. ....	70
	Anexo F: Distribuição do resíduo para o pinhão-manso, modelos de Smith (a), Oswin (b) e Chung-Pfost (c). ....	71
	Anexo G: Dados de equilíbrio de sorção experimentais e preditos pelos modelos de Smith (a), Oswin (b) e Chung-Pfost (c), para a isoterma das sementes do pinhão-manso..	72
	Anexo H: Dados experimentais realizados a $T = 30\text{ °C}$ e $v_g = 397\text{ cm/min}$ , $T = 30\text{ °C}$ e $v_g = 794\text{ cm/min}$ e $T = 30\text{ °C}$ e $v_g = 1190\text{ cm/min}$ . ....	73
	Anexo I: Dados experimentais realizados a $T = 40\text{ °C}$ e $v_g = 397\text{ cm/min}$ , $T = 40\text{ °C}$ e $v_g = 794\text{ cm/min}$ e $T = 40\text{ °C}$ e $v_g = 1190\text{ cm/min}$ . ....	74
	Anexo J: Dados experimentais realizados a $T = 50\text{ °C}$ e $v_g = 397\text{ cm/min}$ , $T = 50\text{ °C}$ e $v_g = 794\text{ cm/min}$ e $T = 50\text{ °C}$ e $v_g = 1190\text{ cm/min}$ . ....	75
	Anexo K: Resultados dos ajustes ao modelo de Overhults, Page e Page modificado.....	76
	Anexo L: Resultados dos ajustes aos modelos de Lewis, Henderson e Pabis, Wang e Singh e logarítmico. ....	77
	Anexo M: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a) $T = 30\text{ °C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ , (b) $T = 30\text{ °C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ , (c) $T = 40\text{ °C}$ e $v = 397\text{ cm/min}$ , (d) $T = 40\text{ °C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ . ....	78

Anexo N: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ , (b) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 397\text{ cm/min}$ , (c) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ e (d) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ .....	79
Anexo O: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Overhults, Page e Page modificado.....	80
Anexo P: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Lewis, Henderson e Pabis, Wang e Singh e logarítmico. ....	81
Anexo Q: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ , (b) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ , (c) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 397\text{ cm/min}$ , (d) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ .....	82
Anexo R: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ , (b) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 397\text{ cm/min}$ , (c) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 794\text{ cm/min}$ e (d) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 1190\text{ cm/min}$ .....	83

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de fontes alternativas de energia foi impulsionado, por causa de fatores ambientais, sociais e econômicos, em decorrência da elevada demanda mundial de energia. Nesse contexto, tem-se o biodiesel como uma alternativa, é um combustível biodegradável e proveniente de fonte renovável.

Durante o pré-processamento e o armazenamento é necessário manter a qualidade das oleaginosas até o momento do seu processamento. A secagem, é uma forma de preservar os grãos, pois tem como objetivo, diminuir o teor de umidade, logo a atividade de água no produto, reduzindo a atividade de microrganismos que possam degradar os grãos e o óleo.

Na indústria, o óleo vegetal é usualmente extraído por meio de prensas mecânicas. A quantidade de óleo extraída depende, principalmente, do tempo de extração da temperatura e do teor de umidade. Com a diminuição do teor de umidade há um aumento na recuperação de óleo, logo é necessário que os grãos sejam secos antes da extração.

Portanto, é importante que o setor de pré-processamento, armazenamento e processamento disponham de tecnologia adequada para a preservação da qualidade dos grãos e do óleo para a obtenção de uma umidade ideal, resultando no maior rendimento de extração. Para isso, o conhecimento das condições ideais de temperatura de secagem e de teor de água dos grãos é fundamental.

Há diversas matérias-primas que são utilizadas na produção de biodiesel, tais como soja, girassol, amendoim, algodão, palma, coco, babaçu, mamona, pinhão-manso, dentre outros. A cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*) vem sendo estudada como alternativa promissora para a produção de biodiesel, em especial para regiões onde o clima não favorece o crescimento da maioria das culturas.

A semente de pinhão-manso é capaz de fornecer de 30 a 40 % de óleo. Esta é tóxica para os seres humanos e animais, devido ao éster de forbol e da curcuma. Como o óleo não pode ser utilizado na alimentação, isso o torna muito atraente para o uso como fonte de energia na produção de combustível.

Atualmente, o pinhão-manso é cultivado em pequenas lavouras, nas quais os processos de colheita, secagem e armazenamento são feitos sem recursos tecnológicos. No entanto, com advento do biodiesel, novas tecnologias poderão ser adotadas a fim de aumentar a qualidade desta matéria-prima e obter um produto final de qualidade, com menor custo de produção para a indústria.

Poucos estudos, sobre a operação de secagem e propriedades higroscópicas da semente do pinhão-manso, foram encontrados na literatura. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo obter a isoterma de sorção, realizar o estudo cinético e termodinâmico, além de analisar a influência das variáveis de secagem e de equilíbrio higroscópico.

Essa dissertação é composta de uma revisão bibliográfica sobre o pinhão-manso, suas características, plantio, teor de óleo e importância da secagem das sementes. Também neste capítulo se discute sobre as isotermas, os métodos para sua obtenção, assim como os modelos matemáticos. Aborda a necessidade do conhecimento das propriedades termodinâmicas, a secagem, tipos de secadores, fundamentos teóricos e modelos matemáticos para a cinética de secagem. Por fim os principais trabalhos publicados sobre esses assuntos.

Na segunda parte, encontram-se material e métodos aplicados nesta pesquisa, envolvendo dois equipamentos distintos para a obtenção dos dados de isoterma de sorção,



o medidor de atividade de água e o banho térmico, procedimentos de secagem e cálculos para a estimação das propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão-mansão.

Os resultados encontrados e as análises da influência das variáveis estudadas estão presentes na terceira parte. No último capítulo são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

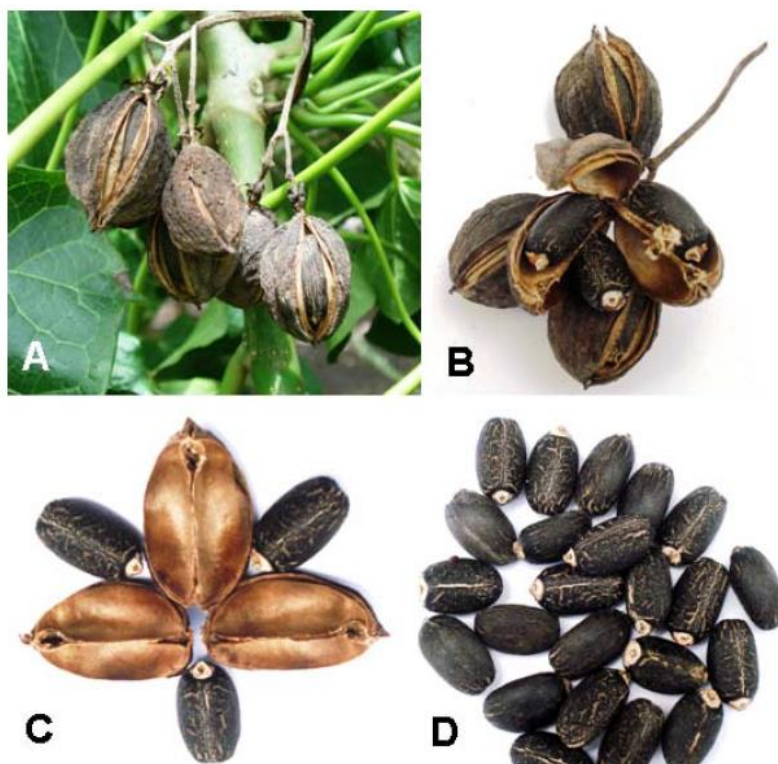
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão sobre o pinhão-manso, trabalhos sobre a cinética de secagem, obtenção de isoterma, propriedades termodinâmicas e fundamentação teórica sobre os temas abordados.

### 2.1 Pinhão-manso

O pinhão-manso é um arbusto, cujo nome científico é *Jatropha curcas* (Linnaeus), pertence à família da *Euphorbiaceae*, a mesma da mamona e mandioca. Também é conhecido como pinhão do Paraguai, purgueira, pinha-de-purga, grão-de-maluco, pinhão-de-cerca, turba, tartago, medicineira, tapete, siclité, pinhão-do-inferno, pinhão bravo, figo-do-inferno, pião, pinhão-das-barbadas, sassi, dentre outros. É nativa da América do Sul e Central, porém atualmente é cultivada na África, Ásia e Índia. É resistente a pragas, doenças e estiagem, além disso, é capaz de se desenvolver em vários tipos de solo, inclusive naqueles arenosos, salinos, alcalinos e rochosos, os quais, sob o ponto de vista nutricional e físico, são restritivos ao pleno desenvolvimento de raízes (ARRUDA *et al.*, 2004; OPENSHAW, 2000).

O fruto do pinhão-manso é capsular, com diâmetro de 1,5 a 3,0 cm, e trilocular, com uma semente em cada cavidade, formado por uma casca dura e lenhosa. O fruto, inicialmente, é verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação. O fruto contém de 53 a 62% de sementes, de 38 a 47% de casca e cada fruto tem massa em torno de 1,53 a 2,85 g (ARRUDA *et al.*, 2004). A Figura 1 apresenta imagens dos frutos e sementes do pinhão-manso.



**Figura 1** - Imagens do pinhão-manso (A) frutos secos presos à planta, (B) frutos secos, (C) fruto em deiscência, (D) sementes. - Fonte: ARRUDA *et al.* (2004).

A semente é relativamente grande; quando secas medem de 1,5 a 2 cm de comprimento e 1,0 a 1,3 cm de largura. Sob o invólucro da semente existe uma película branca cobrindo a amêndoa; albúmen abundante, branco, oleaginoso, contendo o embrião. A semente do pinhão-mansão tem massa de 0,551 a 0,797 g, dependendo da variedade, tem de 33,7 a 45 % de casca e de 55 a 66 % de amêndoa. Nessas sementes, segundo a literatura, são encontradas ainda, 7,2 % de água, 37,5 % de óleo e 55,3 % de açúcar, amido, albuminóides e materiais minerais, sendo 4,8 % de cinzas e 4,2 % de nitrogênio (ARRUDA *et al.*, 2004). Segundo Silveira (1934), cada semente contém 27,90 a 37,33 % de óleo e na amêndoa se encontra de 5,5 a 7 % de umidade e 52,54 a 61,72 % de óleo. Braga (1976) afirma que as sementes de pinhão-mansão possuem de 25 a 40 % de óleo inodoro e fácil de extrair por pressão.

O pinhão-mansão é uma planta versátil, com muitos atributos, pode ser utilizada para prevenir e controlar erosão, recuperar áreas degradadas, conter encostas e dunas, ao longo de canais, rodovias, ferrovias, como cerca viva em divisões internas ou nos limites de propriedades rurais, produção de sabão e biodiesel (OPENSHAW, 2000).

Gübitz *et al.* (1999) e Augustus *et al.* (2002) apresentam outras finalidades para a planta. O tronco pode ser usado como cobertura e proteção vegetal. A casca é rica em taninos, que podem ser usados para produzir um corante azul escuro. As folhas são utilizadas para a criação de *silks* para tinturaria. O látex tem propriedades medicinais e pesticidas, além de ser usado para a cicatrização de feridas. As flores atraem abelhas, o que confere à planta um potencial para a produção de mel.

Seu maior atributo, entretanto, é o alto teor de óleo contido nas sementes, produzindo, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos (CARNIELLI, 2003; NUNES, 2007).

No processamento das sementes extrai-se o óleo e obtêm-se a torta (subproduto). A torta é tóxica devido à presença de alcalóides conhecidos como ésteres de forbol, sendo inadequada para a alimentação animal. A torta residual, composta pela casca e albúmen da semente, é rica em proteína (60 a 65 %). Após a extração do óleo, a torta tem emprego direto como fertilizante de alta qualidade, tendo em vista os índices elevados de nitrogênio, potássio e fósforo, em quantidade pouco vistas em outros concentrados naturais (HELLER, 1996; NUNES, 2007).

As propriedades tóxicas do pinhão-mansão são devidas a uma globulina, a curcasina e também ao ácido jatrópico, de toxicidade igual ou superior a ricinina, proteína presente nas sementes de mamona. A ingestão de uma única semente fresca pode causar vômito e diarreia (PEIXOTO, 1973). Portanto a semente do pinhão-mansão não pode ser destinada para a indústria de alimentos.

Atualmente agências internacionais de desenvolvimento e governantes vêm divulgando e incentivando o cultivo do pinhão-mansão em países da África, Ásia, América do sul e Central, com vistas à produção de óleo para a fabricação de biodiesel, o que despertou o interesse de empresários brasileiros que, desde 2004, estão plantando pinhão-mansão. O principal objetivo desta iniciativa é usar as plantas e seus produtos para o desenvolvimento econômico e ambientalmente sustentável, tornando as áreas rurais autossuficientes em energia, sobretudo em combustíveis (SATURNINO *et al.*, 2005).

Com a possibilidade do uso do óleo do pinhão-mansão para a produção do biodiesel, abrem-se amplas perspectivas para o crescimento das áreas de plantio desta oleaginosa nas áreas de cerrado da região Norte do Brasil, principalmente nos estados de Roraima, Rondônia e Amapá, onde os solos são de baixa fertilidade, ácidos e requerem correção de acidez e adubações químicas pesadas para produções satisfatórias de grãos e fruteiras e

onde predomina a agricultura familiar, servindo como uma alternativa na geração de emprego e renda, haja vista que esta cultura, além de apresentar um bom desenvolvimento nas condições edafoclimáticas desta região, ainda permite o consórcio com culturas anuais: feijão-caupi, milho, arroz de sequeiro e culturas perenes: pupunha, açaí, e espécies florestais (ARRUDA *et al.*, 2004).

As propriedades físicas e mecânicas dos frutos após colheita e das sementes com e sem cascas foram estudadas por Sirisomboon *et al.* (2007). Dentre as propriedades físicas estudadas estão o teor de umidade, massa de 1000 unidades, as dimensões como o diâmetro geométrico médio, a esfericidade, a densidade aparente, a densidade, a porosidade, a área superficial, a área de superfície específica e o coeficiente de atrito estático em várias superfícies e o ângulo de repouso. As propriedades mecânicas foram a força de ruptura, a deformação no ponto de ruptura, a taxa de deformação no ponto de ruptura, a dureza e a energia utilizada para a ruptura (resistência).

A casca do fruto possui um teor muito alto de umidade em comparação com a observada na casca e na semente da amêndoa. O fruto contém 77,03 % de umidade em base úmida, enquanto a casca do fruto tem 88,95 %, a casca da semente tem 51,87 % e a amêndoa contém 34,09 %. Os valores de esfericidade indicaram que a forma dos frutos (0,95) está mais próxima a uma esfera, em comparação com a semente com casca (0,64) e com a amêndoa (0,68); essas últimas aproximam-se de uma elipse. A densidade aparente dos frutos, semente com casca e amêndoas foram 0,47, 0,45 e 0,42 g/cm<sup>3</sup>. As densidades verdadeiras correspondentes foram de 0,95, 1,04 e 1,02 g/cm<sup>3</sup>, e as porosidades correspondentes foram de 50,53 %, 56,73 % e 58,82 %, respectivamente. A área superficial dos frutos foi 5,88 % maior do que a da semente com casca e a da amêndoa foi 10,24 % maior. A força de ruptura, a dureza e a resistência dos frutos, das sementes com casca e das amêndoas foram 135,39, 146,63 e 67,72 N; 30,58, 69,98 e 38,52 N/mm e 300,88, 124,44 e 51,61 N/mm, respectivamente.

Estudos comprovaram que as sementes, quando secas, proporcionaram um maior rendimento de extração de óleo, desta forma, a produção de biodiesel através da semente do pinhão-mansinho requer um pré-tratamento para o melhor rendimento da extração do óleo e melhor qualidade deste óleo (SIRISOMBOON & KITCHAIYA, 2009).

Outro fator favorável à operação de secagem é o maior tempo de estocagem e armazenamento das sementes, pois garante mais estabilidade ao material, evita que as sementes se deteriorem por fungos entre outros (KARTIKA *et al.*, 2012).

Entretanto, o conhecimento técnico científico a cerca da secagem da semente do pinhão-mansinho ainda é muito limitado, por isso há necessidade de pesquisas e investimentos para que os processos de extração e produção de biodiesel sejam aperfeiçoados.

## 2.2 Atividade de Água

Nos materiais higroscópicos, tais como sementes, grãos, frutos e derivados, a água existe sob duas formas: água livre e água combinada (KARMAS, 1980). A concentração dessa água é 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, no equilíbrio, são numericamente iguais (BROOKER *et al.*, 1992).

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 água do produto está igualmente disponível. Logo, o grau de disponibilidade de água num material pode ser expresso como atividade de água (GUILBERT & MORIN, 1986).

Reduzir o teor de água nos materiais é uma das técnicas mais antigas para a preservação de produtos de origem orgânica. Existem várias formas de reduzir a água livre, pode ser removida por secagem, solidificada por congelamento ou pela adição de eletrólitos. Os microrganismos não conseguem desenvolver-se sem a água livre, então o material torna-se biológica, física e quimicamente mais estável (ANAGNOSTOPOULOS, 1979).

Para a água combinada, não existe uma definição formal, mas umas das suas propriedades mais importantes são: não é congelável, possui baixa pressão de vapor, alta energia de ligação, não está disponível como solvente, reduzida mobilidade e propriedades dielétricas diferentes da água livre (LEUNG, 1981).

A atividade de água corresponde à relação existente entre a pressão parcial de vapor de água na superfície do material e a pressão parcial de vapor da água pura na mesma temperatura, conforme a Equação 1 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981):

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

onde  $a_w$  é atividade de água,  $p$  é a pressão parcial de vapor de água na superfície do material e  $p_0$  é a pressão parcial de vapor da água pura.

O conceito de atividade, para o equilíbrio termodinâmico, é a razão entre a fugacidade da água no sistema, ou seja, a tendência da mesma em escapar da solução e a fugacidade da água pura na mesma temperatura. Para um gás ideal numa mistura, a fugacidade é igual à pressão parcial. Para um gás real, no entanto, a fugacidade é dependente da pressão, de tal forma que se a pressão total for reduzida, a fugacidade se aproxima do valor da pressão de vapor, desde que todos os gases apresentem comportamento ideal quando a pressão tende a zero. Então, para gases ideais ou reais sob baixa pressão, a razão das fugacidades pode ser corretamente substituída pela razão das pressões parciais apresentadas na Equação 1 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

As leis de equilíbrio entre líquido-vapor são aplicadas, basicamente, em soluções ideais. No caso da água, que não se comporta como solução ideal, pode-se corrigir a expressão da lei de Raoult com a adição de um coeficiente de atividade. A determinação desse coeficiente adimensional é complexa, uma vez que é função da temperatura e da umidade do material. A lei de Raoult aplicada para solução real é dada pela Equação 2 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981):

$$p = \gamma x p_0 \quad (2)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade e  $x$  a fração molar de água. Ao substituir a Equação 1 na Equação 2, obtém-se a Equação 3

$$a_w = \frac{\gamma x p_0}{p_0} \quad (3)$$

A simplificação da Equação 3 conduz à Equação 4:

$$a_w = \gamma x \quad (4)$$

A lei de Raoult é válida, geralmente, apenas para altos valores de fração molar. Assim, sistemas ideais ou com alta concentração de água tem coeficiente de atividade de água igual à unidade e a atividade de água corresponde à fração molar de água na fase líquida no interior da material, conforme apresentado pela Equação 5 (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981):

$$a_w = x \quad (5)$$

Convém ressaltar que a atividade de água é definida com relação aos constituintes líquidos solúveis do material e não quanto aos compostos insolúveis.

A Equação 4 é pouco aplicada devido à dificuldade de determinação do coeficiente de atividade. Porém, se o material estiver em contato e em equilíbrio térmico com o ar ao seu redor, então, pela definição de umidade relativa, tem-se que a atividade de água é igual à umidade relativa do ar.

No entanto, não é o teor de umidade, mas sim a atividade de água que determina o desenvolvimento de diferentes microrganismos. Por isso, entende-se a estabilidade de um material através da atividade de água, pois esta caracteriza a intensidade com que a água está associada aos outros solutos, ou seja, indica o seu grau de disponibilidade para participar de reações de degradação, física, química e biológica (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

### 2.3 Isoterma de Sorção

A relação entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio em uma determinada temperatura pode ser expressa por equações matemáticas e são denominadas de isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico (BROOKER *et al.*, 1992).

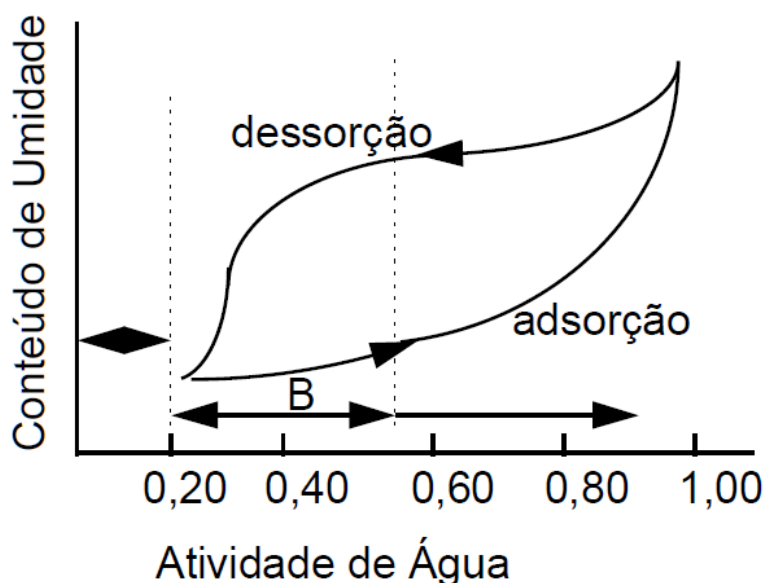
Segundo Brooker *et al.* (1992), a composição do produto influencia diretamente o processo de sorção de umidade. Grãos, com elevado teor de óleo, adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com elevado teor de amido. Além disso, a variedade, o grau de maturação, o teor de água e as condições físicas e sanitárias, além da maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (adsorção ou dessorção), também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio de produtos higroscópicos (CHEN, 2000; FAN *et al.*, 2000).

De acordo com Hall (1980), as curvas de equilíbrio higroscópico são úteis para definir limites de desidratação do produto, estimar mudanças do teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água adequados ao início de atividade microbiológica.

Essas curvas de equilíbrio também são importantes para o desenvolvimento e otimização de processos baseados no equilíbrio higroscópico. É possível determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água, fundamentais na análise da exigência energética e predição dos parâmetros cinéticos nas operações de secagem (JAMALI, 2006).

Existem duas maneiras de construir uma isoterma, a de adsorção e de dessorção. A primeira é obtida colocando-se um material completamente seco em contato com várias atmosferas de umidades relativas crescentes e medindo-se o ganho de massa após atingido o equilíbrio. Já a isoterma de dessorção é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob umidades relativas decrescentes, nesse caso, medindo-se a perda de massa até o equilíbrio (LABUZA, 1968).

As isotermas de adsorção e dessorção raramente percorrem o mesmo caminho. Tal diferença, que pode ser vista na Figura 2, é denominada histerese.



**Figura 2** – Isoterma genérica adsorção-dessorção  
Fonte: LABUZA *et al.* (1968).

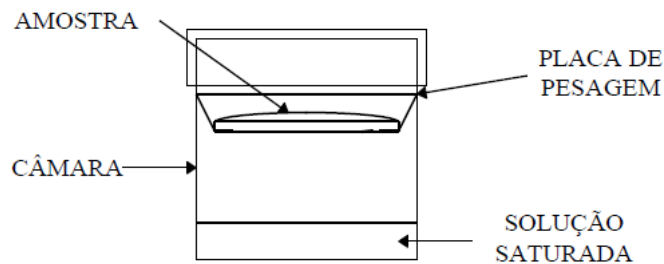
A isoterma divide-se em várias regiões, segundo a quantidade de água presente. Na Figura 2, podem ser observadas três regiões: região A, que corresponde à adsorção da camada monomolecular (ou monocamada) de água; região B, onde tem-se a adsorção de camadas adicionais sobre a monocamada e a região C, que corresponde à condensação da água presente nos poros do produto, seguida pela dissolução do material solúvel presente.

Para a obtenção da umidade de equilíbrio, a isoterma, para um determinado material, existem diversos equipamentos e metodologias. A seguir serão detalhados alguns métodos utilizados neste trabalho.

### 2.3.1 Métodos de obtenção das isotermas de sorção

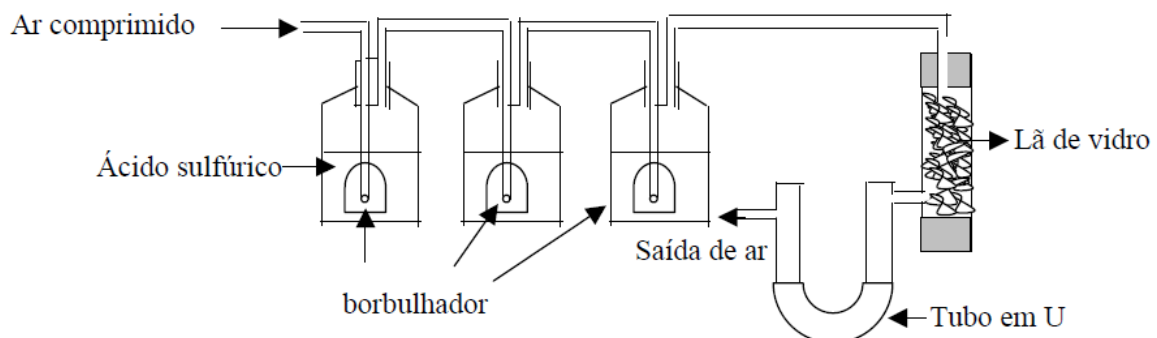
Gal (1975) publicou um trabalho de revisão e compilação de metodologias de determinação de isotermas de sorção. O método gravimétrico é o mais usado para a determinação de isotermas de sorção e baseia-se na determinação da variação de massa da amostra em equilíbrio com diferentes pressões de vapor de água. Variações no método dizem respeito ao monitoramento da massa da amostra, que pode ser feito de forma contínua, com uma balança acoplada ao equipamento, ou descontínua. Outra variação do método refere-se ao tipo de determinação da umidade de equilíbrio, que pode ser dinâmica ou estática.

Lang *et al.* (1981) desenvolveram a célula de equilíbrio por proximidade, que é um método dinâmico e descontínuo. A célula consiste em um recipiente dentro do qual se coloca a solução saturada de um sal no fundo e a amostra é suspensa. A cada 24 h, a amostra deve ser pesada, até que não houvesse variação de massa entre duas pesagens consecutivas. Em trabalhos subsequentes, vários autores realizaram alterações no aparato experimental como, por exemplo, tamanho do frasco, a forma como a amostra era posicionada, etc. Na Figura 3 é apresentado o esquema do experimento.



**Figura 3** – Modelo de uma célula de equilíbrio por proximidade.  
 Fonte: LANG *et al.* (1981).

No método dinâmico, a amostra é exposta a uma corrente de ar com umidade relativa constante e conhecida. Wilson (1921) propôs um tipo de montagem experimental que consiste em controlar a umidade do ar pela passagem por soluções de ácido sulfúrico de concentrações conhecidas que fornecem uma umidade relativa constante. O ar é comprimido e atravessa duas ou três garrafas que contêm o ácido sulfúrico, depois passa por um tubo em U, que contém de 20 a 40 g da amostra finamente dividida. O tubo em U é pesado regularmente até que se tenha massa constante. O esquema é apresentado na Figura 4.



**Figura 4** – Esquema de montagem experimental para obtenção de isoterma de sorção por um método dinâmico. Fonte: WILSON (1921).

Quando se utilizam soluções saturadas de sais ou concentrações distintas de ácido sulfúrico, os valores de atividade de água são tabelados. Para a determinação dos valores da atividade de água existem diversos métodos e equipamentos.

O higrômetro de ponto de orvalho é o método mais rápido para a medida da atividade de água. Esse tipo de equipamento utiliza uma câmara que contém um espelho. A amostra é colocada num recipiente que fica dentro da câmara. Aguarda-se um tempo, até que o equilíbrio seja atingido. O espelho é resfriado e formam-se gotas de condensado na superfície do espelho. É medida a temperatura da superfície do espelho com um termopar. A atividade de água é calculada pela razão entre a pressão de vapor na temperatura do espelho e a pressão de vapor na temperatura da câmara. A temperatura da câmara é controlada por um método termoeletrico que dispensa o uso de um banho. Segundo Roa & Daza (1991), a precisão do aparelho é confiável, em muitos casos, até melhor do que a dos higrômetros eletrônicos. Além do tempo curto de medida, é necessária uma pequena



quantidade de amostra e a manipulação do aparelho é fácil. O aqualab Decagon é o método preciso indicado pelo F.D.A. (Food and Drug Administration). A principal desvantagem é o alto custo do equipamento.

Para o estabelecimento de isotermas que representem a relação de equilíbrio, são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que nenhum dos modelos teóricos desenvolvidos tem sido capaz de prever com precisão o teor de água de equilíbrio de um determinado produto, para uma ampla faixa de temperatura e umidade do ar (LANG & STEINBERG, 1981).

### 2.3.2 Modelos de isoterma de sorção

As isotermas de sorção são funções das condições de operação e são obtidas através do ajuste dos dados experimentais a modelos específicos, frequentemente empíricos, que melhor descrevem o comportamento da umidade de equilíbrio com as condições ambientais às quais a amostra está submetida. Então, modelos matemáticos são ajustados aos valores experimentais, de forma a encontrar o mais adequado para o produto em estudo; não há modelo que possa ser aplicado para todos os materiais indiscriminadamente.

A Tabela 1 apresenta uma compilação de diferentes modelos matemáticos de isotermas de sorção propostos por vários autores. As equações diferem entre si quanto ao número de parâmetros a serem estimados.

O comportamento de produtos agrícolas tem sido estudado por diversos autores, que descrevem métodos e apresentam equações distintas para expressar o teor de equilíbrio em função da temperatura e umidade do ar.

Kartika *et al.* (2012) estudaram o comportamento higroscópico das sementes de pinhão-mansão, desenvolveram um modelo de correlação do teor de umidade de equilíbrio, como uma função da atividade de água, e o teor de ácidos graxos livres como uma função do teor de umidade de equilíbrio. Para isso, utilizaram sementes frescas e secas de duas variedades, obtiveram as isotermas de sorção através do método gravimétrico estático, com soluções saturadas de  $ZnCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $CH_3COOK$ ,  $MgCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaBr$ ,  $NaCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $KNO_3$  e  $K_2SO_4$ , nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C.

O teor de umidade de equilíbrio aumentou com o aumento da atividade de água e com a diminuição da temperatura, tanto na adsorção como na dessorção. A atividade de água teve efeito significativo no teor de umidade de equilíbrio, ao contrário da temperatura. O teor de ácidos graxos livres de sementes foi constante em baixa atividade de água ( $a_w < 0,8$ ), porém foi elevado à maior atividade de água.

Os modelos de BET, GAB, Harkins-Jura, Halsey e de Henderson foram utilizados para prever a quantidade de umidade adsorvida ou dessorvida. Os modelos de Halsey, BET e GAB foram os mais eficientes para a adsorção para ambas as variedades Lampung e Bantam, à temperatura de 20 e 30 °C. Para a dessorção, os modelos de GAB e de Harkins-Jura foram os mais adequados para a variedade de Lampung à temperatura de 20 °C, enquanto que para a variedade Bantam, os modelos de GAB e Henderson foram os melhores. Na temperatura de 30 °C, o modelo de GAB foi o mais apropriado para ambas as variedades. Os modelos de Henderson, Oswin, Smith e GAB foram os modelos mais adequados para a adsorção das duas variedades, à temperatura de 40 °C. Para a dessorção, os modelos de Henderson e GAB foram os mais adequados.

**Tabela 1** – Modelos de isoterma de sorção

Modelo	Equação	Referência
BET	$Y_{se} = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)} \left( \frac{1 - (A + 1)a_w^A + A a_w^{A+1}}{1 + (C - 1)a_w - C a_w^{A+1}} \right)$	Brunauer <i>et al.</i> (1938)
GAB	$Y_{se} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)}$	Anderson (1946)
Caurie	$Y_{se} = e^{(A+B a_w)}$	Caurie (1970)
Chung-Pfost	$Y_{se} = A + B \ln(-\ln(a_w))$	Chung & Pfost (1967)
Halsey	$Y_{se} = \left( -\frac{A}{\ln(a_w)} \right)^{1/B}$	Halsey (1948)
Henderson	$Y_{se} = \left( -\frac{\ln(1 - a_w)}{A} \right)^{1/B}$	Henderson (1952)
Iglesias e Chirife	$Y_{se} = A + B \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)$	Iglesias & Chirife (1981)
Kuhn	$Y_{se} = \left( \frac{A}{\ln(a_w)} \right) + B$	Kuhn (1967)
Oswin	$Y_{se} = A \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	Oswin (1946)
Benedetti	$Y_{se} = A a_w + B a_w^2 + C a_w^3$	Benedetti & Jorge (1987)
Smith	$Y_{se} = A - B \ln(1 - a_w)$	Smith (1947)
Ferro Fontán	$Y_{se} = \left( \frac{C}{\ln(A/a_w)} \right)^{1/B}$	Ferro Fontán <i>et al.</i> (1982)
Peleg	$Y_{se} = A a_w^B + C a_w^D$	Peleg (1993)

$A, B, C, D, K$  e  $X_m$  são parâmetros;  $Y_{se}$  é a umidade de equilíbrio (g água/g matéria seca) e  $a_w$  é a atividade de água.

Os modelos de BET, GAB, Harkins-Jura e Halsey correspondem a modelos de adsorção em multicamadas. Estes indicaram que a adsorção de água, provavelmente,

acontece em multicamadas. Os dados de sorção que obtiveram o melhor ajuste pelo modelo de Harkins-Jura, indicaram que a isoterma tem as características de uma isoterma tipo II (curva em forma sigmoidal).

Um parâmetro importante, usualmente, obtido a partir de dados de adsorção é o teor de umidade em monocamada. Nos modelos de BET e GAB, o teor de umidade em monocamada é considerado como a capacidade de sorção do adsorvente. Também define o teor de umidade mais seguro para o armazenamento. Abaixo do valor da monocamada, há perda de qualidade. Nesta pesquisa, na faixa de temperatura de 20 a 40 °C, o teor de umidade da monocamada das variedades de Lampung e Banten, foi 2,05 a 4,48% (base seca) e 1,83 a 4,74% (base seca), respectivamente. O teor de umidade de equilíbrio ideal para o armazenamento é o correspondente da atividade de água igual a 0,7, desta forma evita-se qualquer deterioração. Nas temperaturas de armazenamento de 30 e 40 °C, o teor de umidade inicial das sementes de pinhão-manso tem que ser inferior a 3,3%. A secagem das sementes do pinhão-manso até teores de umidade menores que 5%, é eficaz para inativar a enzima responsável pela hidrólise dos triglicérides.

Por fim, Kartika *et al.* (2012) observaram que o conteúdo de ácidos graxos livres das sementes, após a isoterma de sorção, manteve-se constante. Este teor de umidade é muito importante no armazenamento das sementes, devido ao elevado teor de óleo contido nelas, o qual é susceptível a reações de hidrólise.

## **2.4 Propriedades Termodinâmicas**

Segundo Mulet *et al.* (1999), quando busca-se solucionar problemas como estabilidade do produto ao armazenamento, projeto de equipamentos para secagem e otimização deste processo, é importante estudar as propriedades termodinâmicas.

Por meio das isotermas de equilíbrio higroscópico, é possível determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água, tais como entalpia diferencial, entropia diferencial e a variação da energia livre de Gibbs, fundamentais na análise de exigência energética e predição de parâmetros cinéticos no processo de secagem (KAYA & KAHYAOGU, 2006).

A determinação dessas propriedades pode ser feita por meio das isotermas de sorção, pelo uso de equações como Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz (CHEN, 2006; RIZVI, 2005). A seguir será detalhado o cálculo para a obtenção de cada propriedade e a teoria de cada uma delas.

### **2.4.1 Entalpia diferencial e calor isostérico integral**

A entalpia diferencial, também denominada como calor isostérico de dessorção líquido, é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes a ser avaliada. Corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo sistema à pressão constante e indica o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. O conhecimento da entalpia diferencial auxilia no balanço energético de secagem, que é utilizado nos cálculos dos projetos de secadores (TSAMI *et al.*, 1990).

De acordo com Wang & Brennam (1991), para remover a umidade associada a um material higroscópico, a energia necessária é maior do que a utilizada para vaporizar uma mesma quantidade de água livre, nas mesmas condições de pressão e temperatura, em virtude das forças de ligação entre a água e a superfície da substância adsorvente. Este adicional de energia corresponde à entalpia diferencial de dessorção.

A partir do modelo matemático de isoterma de sorção, pode-se calcular a entalpia diferencial de sorção utilizando a equação de Clausius-Clapeyron rearranjada (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

A equação de Clausius –Clapeyron é dada pela Equação 6:

$$q_{st} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{a_{w2}}{a_{w1}} \right) \quad (6)$$

onde  $q_{st}$  é a entalpia diferencial em  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $a_{w1}$  e  $a_{w2}$  são os valores de atividade de água nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  em K, respectivamente, e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

A equação rearranjada de Clausius-Clapeyron assume a forma como demonstrada na Equação 7:

$$\left[ \frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} \right] \Big|_{y_{se}=cte} = \frac{q_{st}}{R} \quad (7)$$

São consideradas retas quando considera-se a umidade constante e assume-se que  $q_{st}$  independe da temperatura. São necessárias isotermas de sorção de pelo menos duas temperaturas (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

O calor isostérico integral de sorção, pouco calculado, mas muito citado nos trabalhos, é definido pela Equação 8:

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (8)$$

onde  $Q_{st}$  é o calor isostérico integral em  $\text{kJ mol}^{-1}$  e  $\lambda_{vap}$  é o calor latente de vaporização da água livre, na temperatura média de trabalho. Esta é obtida através da Equação 9; com  $T$  em  $^{\circ}\text{C}$ :

$$\lambda_{vap} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \times 10^{-5} T^2 \quad (9)$$

O calor de vaporização da água é definido como a quantidade de energia necessária para mudar uma unidade de massa da fase líquida para a fase vapor a dada temperatura. A variação de entalpia negativa representa uma transformação exotérmica, ou seja, com liberação de calor. Quando a entalpia for positiva, significa que ocorreu um processo de absorção de calor, isto é, endotérmico (VAN DEN BERG & BRUIN, 1981).

## 2.4.2 Entropia diferencial

A entropia diferencial, outra propriedade termodinâmica importante, define o grau de desordem existente no sistema (MCMINN *et al.*, 2005). A entropia diferencial é relacionada com o número de sítios ativos de sorção para um determinado nível energético inerente ao material (MADAMBA *et al.*, 1996). De acordo com Rizvi (2005), a entropia para uma determinada temperatura quantifica o trabalho perdido e fornece a medida de energia que não está disponível para trabalho.

A entropia diferencial é dada pela Equação 10 e segundo Marcinkowski (2006), o cálculo da entropia é importante, uma vez que associada à entalpia diferencial resulta na determinação da energia livre de Gibbs:

$$S_d = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (10)$$

onde  $S_d$  é a entropia diferencial e  $\Delta G$  energia livre de Gibbs, dada em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

### 2.4.3 Energia livre de Gibbs

De acordo com Smith *et al.*, (2000), a variação da energia livre de Gibbs é uma função de estado que representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo a temperatura e pressão constante, além de ser um parâmetro indicativo da afinidade entre o material e a água, pois fornece a informação sobre a espontaneidade ( $\Delta G < 0$ ) ou não ( $\Delta G > 0$ ) do processo.

A energia livre de Gibbs, em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , é calculada de acordo com a Equação 11:

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (11)$$

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre de Gibbs, normalmente é acompanhado de mudanças nos valores de entalpia. Desta forma, substituindo a Equação 10 na Equação 11, e rearranjando, tem-se a Equação 12:

$$-\ln a_w = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (12)$$

Portanto, a entalpia e entropia integral podem ser determinadas a partir da Equação 12, representando um gráfico  $\ln a_w$  versus  $1/T$  para determinados valores de umidade, sendo  $q_{st}/R$  o coeficiente angular e  $-S_d/R$  o coeficiente de linear. Este procedimento é repetido para vários valores de  $Y_{se}$ , de modo a detectar a dependência da entropia sobre o teor de umidade. Muitos pesquisadores utilizaram esse procedimento, como por exemplo, Kiranoudis *et al.* (1993) para vegetais, Lopez *et al.* (1995) para o avelã, McMinn & Magee (2003) para a batata, Togrul & Arslan (2006) para a noz, Valente *et al.* (2010) para a semente de linhaça.

### 2.4.4 Teoria da compensação entalpia-entropia

A teoria da compensação propõe uma relação linear entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial e é empregada na avaliação de fenômenos físicos como a adsorção e a dessorção da água (MCMINN *et al.*, 2005). A relação é dada de acordo com a Equação 13:

$$q_{st} = T_\beta S_d + \Delta G \quad (13)$$

onde  $T_\beta$  é a temperatura isocinética dada em K.

A compensação é verificada apenas se  $T_\beta \neq T_{hm}$ , sendo  $T_{hm}$  a média harmônica da temperatura, definida pela Equação 14:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (1/T_i)} \quad (14)$$

onde  $n$  é o número de isotermas de sorção,  $T_i$  é a temperatura da  $i$ -ésima isoterma em K (KRUG *et al.*, 1976).

Se  $T_\beta > T_{hm}$  a variação da entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado pela variação da entropia (GOULA *et al.*, 2008). De acordo com Beristain *et al.* (1996), se a  $T_{hm}$  estiver no intervalo calculado para a temperatura isocinética, pode-se considerar que houve propagação de erro experimental.

#### 2.4.5 Temperatura isocinética

A temperatura isocinética é a temperatura na qual todas as reações em série ocorrem com a mesma taxa. Embora esse conceito seja vago, a importância do cálculo da temperatura isocinética está relacionada a sua utilização no teste estatístico de validação da teoria compensatória entalpia-entropia (HEYROVSKY, 1970), a ser explicada em seguida.

Através de um gráfico  $q_{st}$  versus  $S_d$ , ou seja, uma regressão linear que representa a relação entre a entalpia diferencial e a entropia diferencial, de acordo com a Equação 13, pode-se determinar os valores da temperatura isocinética e da variação da energia livre de Gibbs (TELIS-ROMERO *et al.*, 2005).

### 2.5 Secagem

Essa seção aborda a operação de secagem, como os seus fundamentos, os tipos de secadores e os mecanismos. Será feita uma rápida abordagem sobre a taxa de secagem, os modelos matemáticos e, ao final, serão apresentados trabalhos sobre a cinética de secagem da semente do pinhão-manso.

#### 2.5.1 Fundamentação teórica

A secagem é uma operação de aplicação de calor sob condições controladas a fim de remover grande parte de água livre presente no material através da evaporação da mesma. Para que a secagem ocorra, é necessário que o sistema ou o meio de secagem esteja a uma temperatura superior àquela do sólido úmido, permitindo a existência de um fluxo de calor que possibilitará a vaporização da umidade (BROOKER *et al.*, 2004).

A secagem mediante ar envolve transferência de calor, massa e quantidade de movimento, pois o ar seco e aquecido que alimenta o secador é responsável por aquecer o produto e remover a água livre do mesmo. Quando a resistência à transferência do vapor de água na superfície do produto para o ar é pequena, a difusão da água no interior do material controla a taxa de secagem (PARK *et al.*, 2007).

No caso dos grãos, a secagem visa reduzir a atividade de água do produto, de forma a minimizar a atividade enzimática de fungos e microrganismos que causam a deterioração dos grãos e do óleo contido neles, além de, também, contribuir para reduzir a infestação por insetos, fatores que normalmente levam à perda dos produtos. Uma vantagem relacionada à operação de secagem é a redução de massa e, por vezes, do volume do material devido à remoção de água. A consequência disso é o menor custo de transporte e armazenamento do material (PARK *et al.*, 2007).

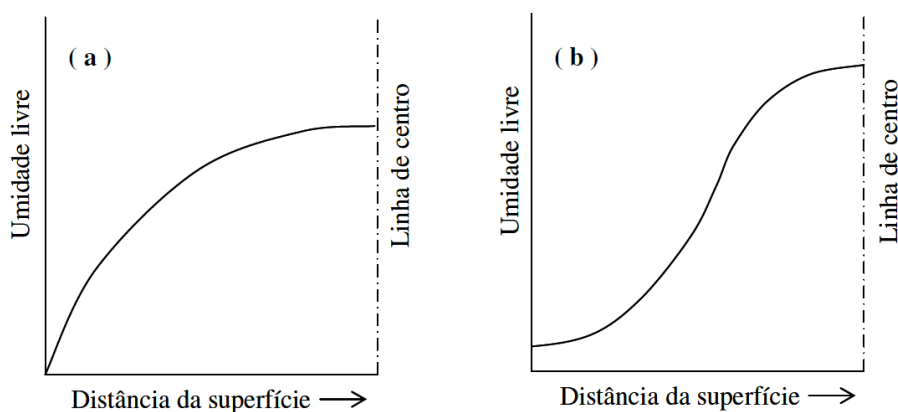
Em grãos com elevado conteúdo de óleo em sua composição, ocorrem problemas como o processo de oxidação de lipídios presentes. Isto ocorre com frequência quando são mantidos em condições inadequadas como: elevado teor de água e elevadas temperaturas. O armazenamento dos grãos oleaginosos deve ser conduzido de forma adequada, visando minimizar esses e outros processos deteriorativos que possam comprometer quantitativamente e qualitativamente os grãos e o óleo. Para isso, o conhecimento das condições ideais de temperatura e de teor de água dos grãos se torna fundamental (ARAÚJO, 2004).

Portanto, para o melhor armazenamento de grãos, é importante a compreensão dos mecanismos de secagem, taxa de secagem e as variáveis que influenciam nesta operação, para obtenção de um material com o teor de água ideal para o armazenamento.

## 2.5.2 Mecanismos de secagem

Não há uma única teoria de secagem aplicável a todos os tipos de materiais indiscriminadamente, em função da existência de grande variedade de produtos que são submetidos à secagem, cujo formato, característica, origem e condições de operação são distintos. O comportamento da secagem de sólidos porosos e não porosos, por exemplo, difere no mecanismo de migração da umidade tanto no interior do sólido quanto para o ar em contato com a superfície (MCCABE *et al.*, 1993).

Na Figura 5 é apresentada a distribuição da umidade livre no interior de um sólido em função da distância da superfície, separando o comportamento observado para sólidos não porosos (Figura 5a) e para sólidos porosos (Figura 5b). A distribuição da umidade no interior de um sólido não poroso, representado na Figura 5a, é característica da transferência de massa por difusão. Nesse caso, a resistência à passagem da água contida na superfície do produto para o ar é negligenciável e a difusão no interior do sólido controla a velocidade de secagem. A difusão é típica de produtos de secagem lenta (MCCABE *et al.*, 1993).



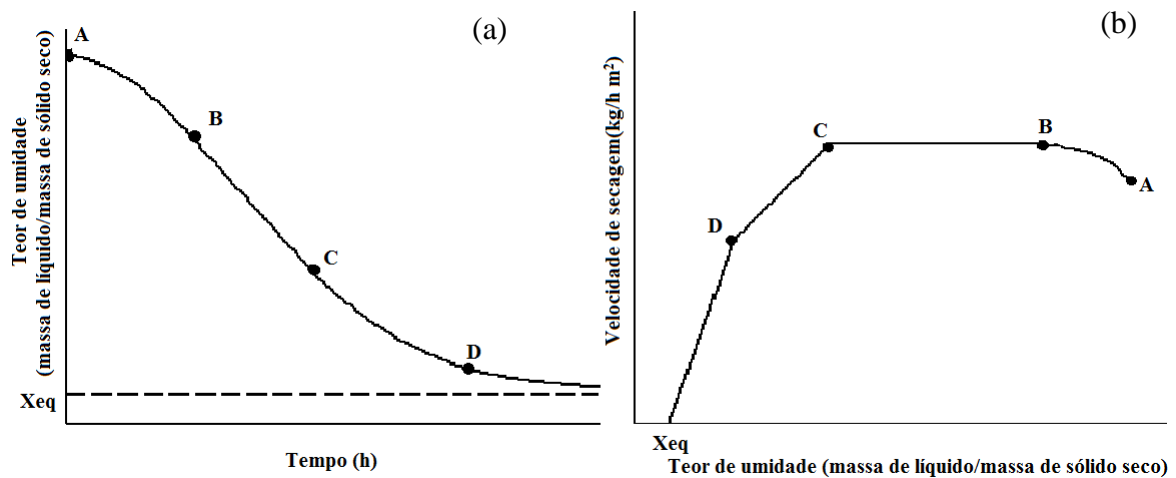
**Figura 5** - Distribuição da umidade em (a) sólido não poroso e (b) sólido poroso.  
Fonte: MCCABE *et al.* (1993).

Os sólidos porosos, por sua vez, não compartilham da solução anterior para problemas de secagem, pois a transferência da água também é feita por capilaridade. A distribuição da umidade típica no interior desse tipo de sólido, submetido à secagem em ambos os lados, corresponde ao gráfico na Figura 5b. Os materiais porosos possuem uma rede complexa de poros interconectados e canais de diferentes larguras. Na superfície,

conforme a água é removida por vaporização, um menisco é formado no poro e a força capilar obtida é a força motriz para o movimento da água através do poro até a superfície (MCCABE *et al.*, 1993).

### 2.5.3 Taxa de secagem

O comportamento geral de um sólido submetido à secagem, nas condições de temperatura e umidade fixas, tende a seguir um padrão. A Figura 6a representa os diferentes estágios de secagem que podem ser observados ao longo do tempo, enquanto a Figura 6b representa os diferentes comportamentos da taxa de secagem em função do teor de umidade do produto (FOUST *et al.*, 1980).



**Figura 6** – Curvas de cinética de secagem: (a) teor de umidade em função do tempo em uma curva de secagem típica em condições constantes de secagem, (b) curva de taxa de secagem em função do teor de umidade. Fonte: MCCABE *et al.* (1993).

No início do processo, a temperatura do sólido em contato com o ar de aquecimento prontamente tende a ajustar-se, atingindo o equilíbrio térmico. Antes, porém, há um período de transição, correspondente à curva AB da Figura 6, que pode ocorrer à taxa crescente ou decrescente. O equilíbrio térmico é atingido com a alteração tanto da temperatura do sólido quanto da taxa de secagem. A temperatura da superfície e do interior do sólido molhado passa a ser a temperatura de bulbo úmido do gás de aquecimento. Caso o produto esteja aquecido no início do processo, possivelmente o período AB não existe e a taxa de secagem, então inicia diretamente no ponto B (FOUST *et al.*, 1980).

No tempo correspondente ao ponto B, a temperatura do sólido se estabiliza e a operação passa ao denominado período de secagem a taxa constante, representado pelo segmento de curva BC. Nessa etapa, a superfície do sólido está saturada de água e a secagem ocorre como se fosse a evaporação de uma massa de líquido. A água proveniente do interior do sólido substitui a água retirada da superfície, mantendo a taxa de secagem constante. O mecanismo de migração da massa de água varia de acordo com o tipo de sólido. No caso de sólidos porosos, o transporte é controlado pela tensão superficial e pelas forças da gravidade no interior do sólido. Por outro lado, o movimento da água nos sólidos fibrosos ou amorfos é devido à difusão através do sólido. Existem casos em que o período de secagem à taxa constante é curto ou, ainda, imperceptível. Essa etapa acaba na umidade crítica, referente ao ponto C, cujo teor de umidade é insuficiente para suprir a superfície e



mantê-la úmida. Dessa forma, a umidade crítica corresponde ao teor de umidade a partir do qual a taxa de migração de água do interior do produto até sua superfície é menor do que a velocidade de retirada de água da superfície do produto através do ar de secagem (FOUST *et al.*, 1980).

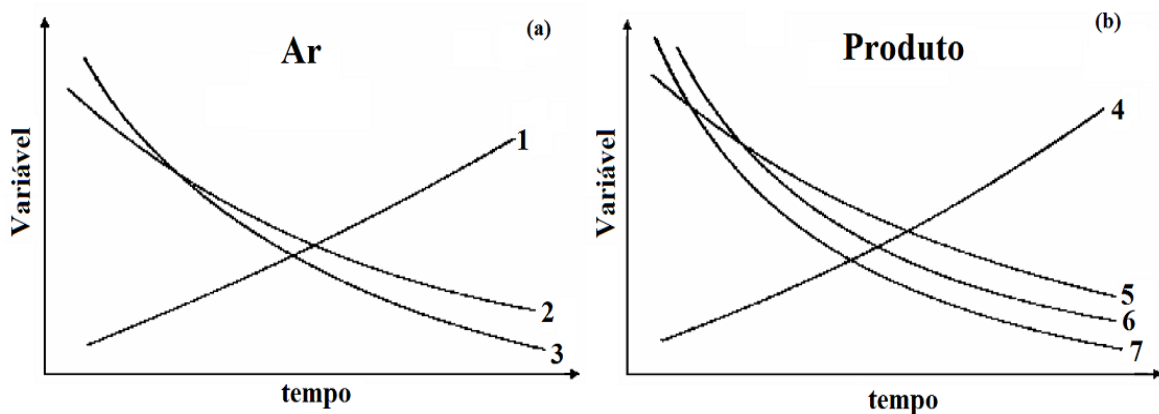
A partir do ponto C, tem-se o primeiro período de secagem a taxa decrescente, na qual a temperatura do sólido aumenta à proporção que a taxa de secagem decresce gradativamente, conforme a curva entre os pontos CD. A taxa de remoção de umidade nessa etapa é inferior à taxa nos demais períodos, pois a superfície do sólido vai, gradativamente, empobrecendo em umidade. A taxa com que a água migra do interior do sólido para a superfície é menor do que a taxa de água que é retirada da superfície (FOUST *et al.*, 1980).

No ponto D, inicia-se o segundo período de secagem a taxa decrescente. A evaporação ocorre a partir do interior do sólido até o ponto em que cessa a secagem. No final dessa etapa, a taxa de secagem tende a zero quando a umidade aproxima-se da umidade de equilíbrio.

A umidade de equilíbrio de um produto é definida como sendo o menor teor de umidade atingível nas condições de operação de secagem. O equilíbrio é atingido quando a pressão de vapor sobre o sólido é igual à pressão parcial do vapor do gás secante na alimentação. Às vezes, a descontinuidade apresentada entre as duas etapas de taxas de secagem descendentes não é perceptível (FOUST *et al.*, 1980).

#### 2.5.4 Variáveis que influenciam a operação de secagem

Uma maneira simplificada de analisar a secagem é apresentada na Figura 7, na qual são destacadas as principais variáveis da operação de secagem, na qual são usados como parâmetros o ar de secagem e o produto. Se a umidade relativa do ar ambiente aumenta, o tempo de secagem aumenta. Quando a temperatura do ar de secagem diminui, o tempo de secagem aumenta (FIOREZE, 2004).



**Figura 7** – Variáveis que influenciam na secagem  
Fonte: FIOREZE (2004).

Observa-se na Figura 7(a) as curvas 1, 2 e 3, respectivamente umidade relativa, temperatura e vazão do ar em função do tempo. Da curva 2 e 3, quanto menor a temperatura e vazão do ar, maior o tempo de secagem do produto. Da curva 1, quanto maior a temperatura, menor o tempo de secagem. Na Figura 7(b) as curvas 4, 5, 6 e 7, respectivamente, umidade inicial, umidade final do produto, coeficiente de difusão de

massa e área relativa em função do tempo. Quanto menor a umidade final, maior o tempo de secagem, o mesmo ocorre para as variáveis, coeficiente de difusão e área relativa. Já no caso da umidade inicial, quanto maior, menor o tempo de secagem (FIOREZE, 2004).

São vários os fatores que influenciam a secagem, como o método de secagem empregado, temperatura e umidade relativa do ar de secagem, velocidade do ar de secagem e tempo de secagem. A falta do controle pode comprometer a qualidade do produto final, logo é importante a realização de experimentos para análise desses fatores (YILBAS *et al.*, 2003).

### **2.5.5 Métodos de secagem**

Segundo Gaspareto (2005), existem diversos métodos de secagem, mas a escolha de um deles, é determinada pela natureza do produto, pela forma e qualidade que se deseja dar ao produto processado, pelo valor econômico e pelas condições de operação.

Durante muito tempo, o tradicional método de secagem na agricultura era deixar o produto no campo, sob a ação do sol e do vento, para perder parte da umidade. Atualmente ainda se aplica, pois se sabe que a secagem artificial é uma operação relativamente cara. Entretanto, apresenta uma série de vantagens com relação à secagem natural, como independência das condições climáticas, possibilidade de se estabelecer um programa de operação com mais facilidade, além disso, diminui o risco de deterioração dos grãos, tendo em vista que o tempo de secagem se menor (SOUZA, 2007).

Existem vários métodos que podem ser utilizados para fornecer calor para o material, assim é muito difícil classificar todos os métodos de secagem. Os mais importantes foram descritos por Alonso (1998).

A secagem por convecção é um dos métodos mais comuns, na qual o calor sensível é transferido para o material por convecção. O agente de secagem, o gás pré-aquecido, passa sobre ou através do sólido, evaporando a umidade e transportando-a para fora do secador. Para o aumento da eficiência térmica e a economia de energia, uma recirculação total ou parcial do ar de secagem é também muito utilizada. As condições de secagem podem ser controladas pela temperatura e umidade do ar aquecido (VAN, 1980).

A secagem por condução é uma forma de transferência de calor caracterizada pelo contato físico. Neste caso, a transferência de calor por condução é favorecida quando o material a ser seco é muito úmido e a espessura deste leito ou material é reduzida (QUITES, 2006).

No caso da secagem por radiação, ocorre através da energia térmica, que pode ser suprida por vários tipos de fonte eletromagnética. A radiação infravermelha é a parte da luz solar com maior comprimento de onda, apesar de que a penetração da radiação infravermelha ser baixa. Na secagem por radiação, o transporte de umidade e a difusão de vapor do sólido seguem as mesmas leis que a secagem por condução e convecção (LIAPIS, 1987).

Na secagem dielétrica, o material é posto em um campo eletromagnético de frequência muito alta, na região de radiofrequência ou microondas, que varia rapidamente de direção, causando a mudança de orientação nos dipolos de líquidos dielétricos ou polares. Esta mudança provoca a geração de energia devido à fricção molecular. Desde que a constante dielétrica da água líquida é consideravelmente maior que a dos materiais sólidos a serem secos, calor é produzido nas partes úmidas dos materiais. Assim, a secagem é uma boa escolha quando há pequenas variações de umidade no material a ser seco. A técnica é muito cara e há poucas aplicações nas indústrias (PAVANEL, 1998).

A secagem por liofilização é um método baseado na sublimação da água do material colocado em uma câmara de secagem onde a pressão está abaixo do ponto de vaporização da água. A energia requerida é geralmente suprida por radiação ou condução de bandejas aquecidas a taxas nas quais a temperatura do material não ultrapasse o valor de 0 °C. A umidade sublimada se condensa em placas refrigeradas localizadas em uma câmara do secador longe do material ou em um condensador separado. Este método é utilizado quando o material a ser seco não pode ser aquecido, mesmo com temperaturas baixas. Como regra, a secagem por liofilização é a que menos agride o material. Entretanto, este método é muito caro, pois as taxas de secagem são baixas e usa-se o vácuo. Esta técnica é mais utilizada para desidratar alimentos (PARK *et al.*, 2007).

### 2.5.6 Tipos de secadores

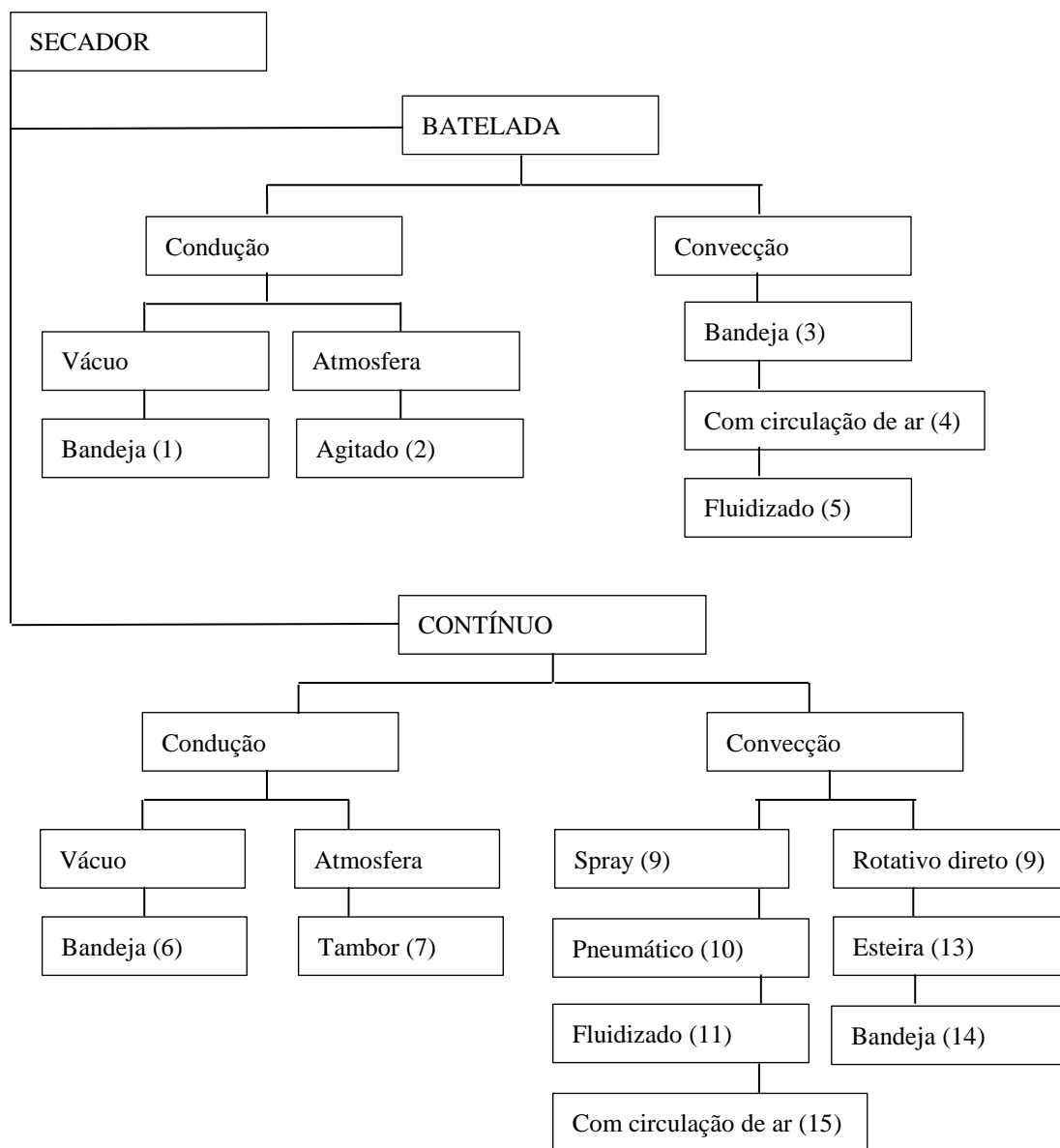
Uma das maiores dificuldades na seleção de secadores é a grande variedade de equipamentos e processos de secagem para se obter um produto de qualidade. Segundo Park *et al.* (2007), os secadores podem ser classificados conforme mostrado na Figura 8.

Os materiais específicos para cada secador mostrados na Figura 8 são discriminados abaixo:

- 1) Pasta, pré-moldados, granulares, fibrosos e folhas;
- 2) Líquidos, lamas, pastas e granulares;
- 3) Pastas, pré-moldados, granulares, fibrosos e folhas;
- 4) Pré-moldado, granulares e fibrosos;
- 5) Pré-moldado, granulares e fibrosos;
- 6) Lamas e pastas;
- 7) Líquidos, lamas, pastas e folhas;
- 8) Rígidos, granulares e fibrosos;
- 9) Líquidos, lamas e pastas;
- 10) Pastas, pré-moldado, granulares e fibrosos;
- 11) Pastas, pré-moldado, granulares e fibrosos;
- 12) Granulares e fibrosos;
- 13) Pastas, pré-moldado e folhas;
- 14) Pastas, pré-moldado, granulares, fibrosos e folhas;
- 15) Pré-moldado, granulares e fibrosos.

Entre os secadores, podem-se citar os de cabine ou bandeja, os quais são comumente usados em operações descontínuas, em uma ou mais unidade. Eles são bastante eficientes, mais econômicos, de baixo custo de construção e manutenção. Estes são mais utilizados em operações de pequena escala e em usina piloto, consistindo de uma cabine ou câmara, que recebe as bandejas com o produto a ser seco. O ar, impulsionado por um soprador, passa por um sistema de aquecimento e entra na câmara passando pelo material que está sendo processado (ARAGÃO, 2007).

Esse tipo de secador pode operar sob duas circunstâncias, na primeira a câmara do aquecedor está cheia e o ar só será movimentado após a temperatura atingir o grau desejado e na segunda, os produtos só deverão ser introduzidos no secador depois que a temperatura e a circulação de ar estiverem nas condições ideais. Uma das características inconvenientes dos secadores de cabine é que, muitas vezes, a distribuição de ar não é inteiramente uniforme por esta razão, o produto pode ser processado desigualmente. Portanto, é preciso mudar constantemente os vagonetes de lugar e trocar as bandejas de posição (GOUVEIA, 2003).



**Figura 8** – Classificação dos secadores com base no método de operação.  
Adaptado de Park *et al.* (2007).

Os secadores de túnel são mais comuns nas indústrias de alimentos, para desidratar de forma subcontínua, hortaliças e frutas com grande capacidade de produção. A corrente de ar pode ser natural ou forçada e o fluxo pode ser paralelo, contracorrente ou combinado. O fluxo paralelo tem a vantagem de estabelecer uma temperatura mais alta, na entrada do túnel, entrando em contato com o produto que contém maior umidade. Na extremidade de saída do túnel o ar encontra-se mais frio e mais úmido, reduzindo a taxa de secagem do produto. A redução da taxa de secagem pode promover uma desidratação não apropriada ao produto. No fluxo em contracorrente ocorre o fenômeno oposto, em relação ao fluxo paralelo; no início do processo, o ar entra em contato primeiramente com o produto mais seco, fato que contribui para que o alimento seja processado de forma mais homogênea (GAVA, 1984).

Os secadores por aspersão ou atomizados, *spray dryer*, são bastante utilizados na secagem de líquidos como leite ou café, materiais pastosos em suspensão, também são utilizados nas indústrias farmacêutica, cerâmica e detergentes. Este secador consiste basicamente em uma câmara, geralmente cônica, de diâmetro e comprimento devidamente calculado, no qual o fluido a ser processado é introduzido por aspersão sob pressão. É um processo contínuo no qual o líquido ou pasta é transformado em produto seco, com tempo de secagem relativamente curto. A princípio, o processo consiste na atomização do produto dentro da câmara de secagem em contato com uma corrente de ar quente em alta velocidade, podendo atingir até 200 °C, com o tempo de contato variando de 20 a 30 s. A rápida evaporação da água permite manter baixa a temperatura das partículas de maneira que a alta temperatura do ar de secagem não afeta demasiadamente o produto. As partículas secas são suspensas e levadas para um equipamento de separação, coletadas e submetidas a um tratamento para tornar o produto instantâneo ou aglomerado, quando necessário e, finalmente, empacotá-lo (CANO-CHAUCA, 2004).

O secador de leite de jorro ocupa, atualmente, lugar de destaque em algumas operações que envolvem partículas sólidas e fluidas. Tem por objetivo secar, de maneira eficiente, materiais granulares, pastas e suspensões através do contato íntimo entre fluido e partículas relativamente grandes que apresentam fluidização de qualidade inferior (LEWIS, 1921).

Os fornos secadores são utilizados para a secagem da maçã, malte e, às vezes, batata. São constituídos de dois pisos e o produto a ser desidratado é colocado na parte superior, que entra em contato com o ar aquecido pelo calor gerado no primeiro piso pelo fornoestufa ou outra fonte de calor. O ar aquecido passa pelo produto por corrente natural ou forçada por meio de um soprador ou ventilador. Para reduzir o tempo de secagem, o material deve estar em agitação contínua, mesmo assim o tempo de secagem é relativamente longo (KEEY, 1980).

Os secadores também podem ser divididos, basicamente, em dois grandes grupos, dependendo da forma como o calor é transferido para o sólido. Aqueles que expõem o produto diretamente ao ar quente são denominados secadores diretos ou adiabáticos. Por outro lado, aqueles nos quais o sólido é seco indiretamente, através do contato com superfície mantida aquecida por vapor de água, são conhecidos como secadores indiretos ou não adiabáticos (MCCABE *et al.*, 1998).

### 2.5.7 Modelos de secagem

Os experimentos de secagem, muitas vezes, são realizados com amostras de diferentes lotes ou de um processo contínuo, as quais necessariamente não apresentam o mesmo teor de umidade inicial ao longo de todo o experimento. Nessa situação há necessidade de utilizar uma variável que seja capaz de indicar a variação de umidade do produto, independentemente da umidade inicial do mesmo. Assim foi definida a umidade adimensional ( $W$ ) ou razão de umidade, dada pela Equação 15:

$$W = \frac{Y - Y_{se}}{Y_0 - Y_{se}} \quad (15)$$

onde  $Y$  é a umidade do produto,  $Y_0$  é a umidade inicial e  $Y_{se}$  é a umidade de equilíbrio (GONELI, 2008).

O numerador da razão representa a quantidade de água livre a retirar num tempo  $t$ , enquanto o denominador refere-se à quantidade total de água que pode ser removida no

processo naquelas condições de operação. Os modelos de secagem utilizam o conceito de umidade adimensional em função do tempo total de secagem (OLIVEIRA, 2008).

A teoria de secagem foi pioneiramente descrita por Lewis em 1921 e é baseada na lei de resfriamento de Newton, sendo bastante utilizada para explicar a transferência de massa em camada delgada, de acordo com a Equação 16:

$$W = e^{(-kt)} \quad (16)$$

onde  $k$  é a constante de secagem (OLIVEIRA, 2008).

Posteriormente, Page (1949) sugeriu um modelo exponencial empírico adicionando um expoente  $n$ , como mais um parâmetro, da forma que é apresentado na Equação 17:

$$W = e^{(-kt^n)} \quad (17)$$

Essas equações são válidas para o período de taxa de secagem decrescente. Diversos modelos exponenciais empíricos foram surgindo e sendo testados por diversos pesquisadores. Os mais comuns e que serão utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Modelos empíricos de curvas de secagem para período de taxa decrescente.

Modelo	Equação	Referência
Lewis	$W = e^{-kt}$	Lewis (1921)
Henderson e Pabis	$W = a e^{-kt}$	Henderson & Pabis (1961)
Henderson modificado e Pabis	$W = a e^{-kt} + b e^{-gt} + c e^{-ht}$	Henderson & Pabis (1961)
Logarítmica	$W = a e^{-kt} + c$	Togrul & Pehlivan (2004)
Dois termos exponenciais	$W = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t}$	Saraf-Eldeen <i>et al.</i> (1980)
Page	$W = e^{(-kt^n)}$	Page (1949)
Page modificado	$W = e^{(kt^n)}$	Wang & Singh (1978)
Overhults	$W = e^{-(kt)^n}$	Overhults <i>et al.</i> (1973)
Wang e Singh	$W = 1 + a_1 t + a_2 t^2$	Wang & Singh (1978)

$a, a_1, a_2, b, c, k, g$  e  $h$  são parâmetros,  $W$  umidade adimensional e  $t$  é o tempo.

Há diversos trabalhos que estudaram a cinética de secagem das sementes de pinhão-mansão, a variação dos parâmetros, variação de características físicas, características mecânicas e a realizaram a modelagem matemática. A seguir segue alguns dos trabalhos encontrados.

Sirisomboon & Kitchaiya (2009) analisaram as propriedades físicas dos grãos do pinhão-mansão sem casca (amêndoa), após o tratamento térmico. Os tratamentos incluíram secagem em três diferentes temperaturas 40, 60, e 80 °C e cozimento com vapor. As

características de secagem estudadas incluem a relação do teor de umidade, da razão de umidade e da taxa de secagem com o tempo. Os autores realizaram, ainda, a modelagem matemática para os dados de cinética, concluindo o melhor ajuste foi obtido pelo modelo logarítmico.

Após a secagem, a amêndoa continha 3,78, 4,01 e 2,82 % de umidade em base úmida, a 40, 60 e 80 °C, respectivamente. O valor da esfericidade das amêndoas secas variou de 0,65 a 0,66 e de 0,53, após o cozimento no vapor. Os valores da densidade aparente das amêndoas secas e tratadas no vapor variaram de 403 a 513 e 509 kg m<sup>-3</sup>. Os valores da densidade verdadeira variaram de 951 a 971 e 1082 kg m<sup>-3</sup>, das porosidades foram de 46,00-59,31 e 52,86 %, e as áreas superficiais específicas foram de 177-241 e 15 m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>, respectivamente. O coeficiente de atrito estático e o ângulo de repouso das amêndoas tratadas no vapor foram os mais elevadas por causa da sua esfericidade, da superfície mais viscosa e da textura macia.

A secagem a 80 °C resultou no rendimento mais elevado de óleo, 47,06 % e o valor mais alto de ácido. A secagem a 40 °C resultou no rendimento de óleo mais baixo, 36,83 %, com o índice de acidez menor. O rendimento de óleo da amêndoa cozida foi mais baixo (18,13 %). A temperatura de secagem teve um efeito menor sobre a viscosidade e o teor de cinzas, porém um efeito significativo sobre o teor de ácidos graxos livres e do valor de acidez. A viscosidade do óleo variou entre 33,91 e 34,53 cSt a 40 °C. Desta forma, os autores concluíram que o pré-tratamento, especialmente o térmico, antes da extração do óleo das sementes de pinhão-mansão afeta a extração e qualidade do óleo.

Outro trabalho que estudou a secagem das sementes do pinhão-mansão, foi o realizado por Lim & Lee (2011), onde as sementes foram submetidas à pré-tratamentos, como retirada da casca, peneiramento, secagem e tratamento térmico em cinco temperaturas diferentes (45-105 °C) em dois tempos diferentes (12 e 24 h). Os autores analisaram a influência desses pré-tratamentos na quantidade de água removida, no rendimento de extração de óleo e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos em processos realizados em uma ou duas etapas. O processo em duas etapas consiste na extração com soxhlet, utilizando n-hexano como solvente, seguida da transesterificação, utilizando o metanol e catalisador ácido. O procedimento em uma única etapa consiste na extração do óleo e transesterificação em meio supercrítico, utilizando o metanol para a reação e n-hexano como co-solvente.

O maior rendimento de extração e conversão para os processos em duas e em uma etapa foram 66,82% p/p, 114,87% p/p e 68,50% p/p, 128,78% p/p, respectivamente. A extração supercrítica e a transesterificação em uma única etapa foi o procedimento que resultou em um rendimento maior de extração e de ésteres metílicos de ácidos graxos para a produção de biodiesel.

Os autores concluíram que o conteúdo de umidade tem um papel significativo na extração do óleo das sementes de pinhão-mansão, principalmente, em temperaturas de secagem mais baixas. Apesar de, em maiores temperaturas, o teor de umidade removida ter sido maior, o rendimento de extração e de formação de ésteres metílicos de ácidos graxos diminuíram significativamente, devido à possibilidade de alterações na superfície da biomassa a partir do tratamento em elevadas temperaturas. Outro fato observado pelos autores foi que, os rendimentos de extração de óleo e de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos não eram diretamente proporcionais em alguns casos, especialmente, em elevadas temperaturas de secagem. O rendimento de extração pode aumentar devido à maior quantidade de lipídios extraídos, mas a quantidade total de ácidos graxos pode permanecer a mesma e vice-versa.

Para que haja evolução, descobertas de novas tecnologias e metodologias que possam promover e aperfeiçoar a operação de secagem e, conseqüentemente, uma melhoria na qualidade do produto final, são necessários estudos e pesquisas sobre a secagem do pinhão-manso.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de obtenção de isoterma e cinética de secagem foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

#### 3.1 Material

As sementes utilizadas em todos os experimentos deste trabalho foram fornecidas pela NNE Minas Agroflorestal LTDA, cultivadas na cidade de Janaúba, norte de Minas Gerais. As sementes continham um teor de 8 a 10 % de umidade em base seca. Na Figura 9 é apresentado o cultivo de pinhão-mansão na cidade de Janaúba.



**Figura 9** – Cultivo do pinhão-mansão na cidade de Janaúba.

##### 3.1.1 Isoterma de sorção

Os equipamentos utilizados para os experimentos de isoterma foram o medidor de atividade de água Decagon AquaLab 4TE, banho térmico, balança analítica e estufa. Nas Figuras 10 e 11 têm-se as ilustrações do medidor de atividade de água e do banho térmico utilizados nesse trabalho.

Os sais utilizados na obtenção da isoterma de equilíbrio foram adquiridos na VETEC Química Fina LTDA, e são listados na Tabela 3. Para o preparo das soluções saturadas salinas utilizou-se água destilada e clorofórmio ( $\text{CH}_2\text{O}$ ).

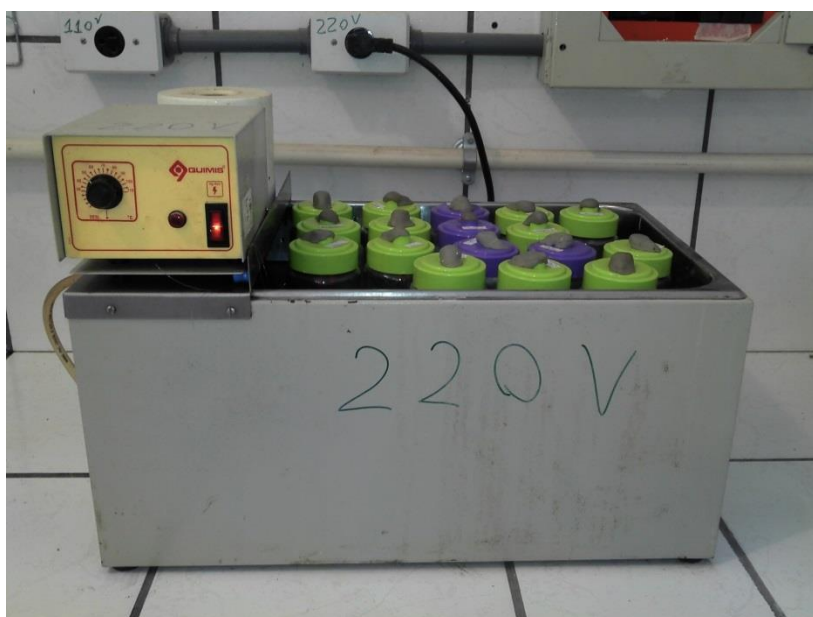
**Tabela 3** - Valores de atividade de água das soluções aquosas saturadas nas temperaturas estudadas.

Sais	Atividade de água		
	40 °C	50 °C	60 °C
$\text{MgCl}_2$	0,3160	0,3054	0,2926
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,4330	0,4330	0,4330
KI	0,6009	0,6449	0,6311
NaCl	0,7468	0,7443	0,7450
$\text{NaBrO}_3$	0,9304	0,9296	0,9296

Fonte: Greenspan (1977).



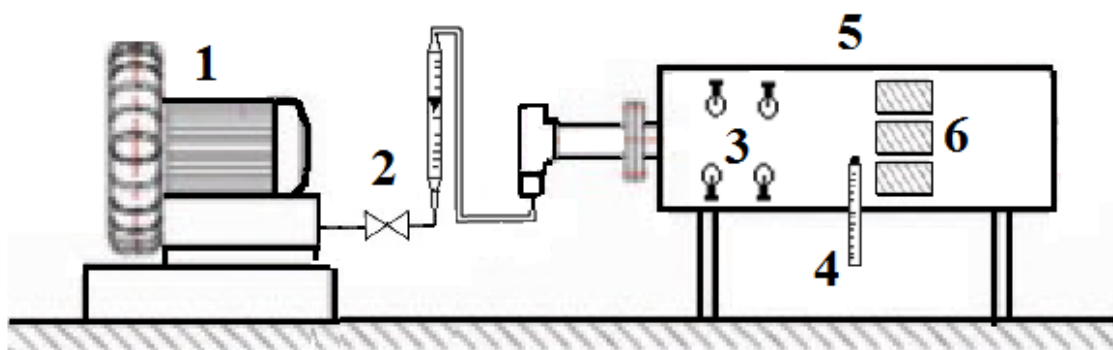
**Figura 10** – Medidor de atividade de água Decagon AquaLab 4TE.



**Figura 11** – Banho térmico.

### 3.1.2 Secagem

Para a realização dos experimentos de cinética de secagem utilizou-se um secador convectivo de acordo com o esquema da Figura 12. O sistema é composto por um soprador (1), um sistema de ajuste e medição de vazão de ar (2), sistema de aquecimento de ar (3), a câmara de secagem (5), termômetro (4) e localização das amostras (6).



**Figura 12** – Representação do secador piloto utilizado nos experimentos de secagem.

## 3.2 Metodologia

Neste trabalho foram utilizados dois métodos de obtenção das isotermas, cada um será detalhado a seguir, assim como os experimentos de cinética.

### 3.2.1 Isoterma de sorção

Foram realizados experimentos em dois equipamentos distintos, para a determinação da umidade de equilíbrio nas temperaturas estudadas, bem como na modelagem matemática e estudo termodinâmico. Utilizou-se o medidor de atividade de água e o banho térmico.

#### 3.2.1.1 Medidor de atividade de água

Para a realização dos experimentos com o medidor de atividade de água, foi necessária a reumidificação artificial dos grãos, através de imersão em água durante 24 horas, devido à baixa umidade do material fornecido para o estudo.

Após a umidificação, os grãos foram levados ao secador convectivo, à temperatura de 60 °C. Três amostras contendo três sementes, eram retiradas de 1 em 1 hora até completar o tempo de 6 horas de secagem. Desta forma, foi possível obter sementes em diversos teores de umidade. As mesmas foram acondicionadas em potes herméticos e mantidas na geladeira, até o início do experimento.

Depois da preparação, as amostras foram levadas ao medidor de atividade de água, até que fossem obtidos três valores, de atividade de água para cada uma das triplicatas, dentro da faixa de precisão do equipamento ( $\pm 0,003$ ). O valor de atividade de água calculado de cada triplicata foi a média dos três valores medidos. As medidas demoravam, aproximadamente, 3 a 15 minutos para serem feitas pelo equipamento, dependendo do teor de umidade, sendo mais rápido para as sementes com maiores teores de umidade.

Medidos os valores de atividade de água, em diferentes teores de umidade do material, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, respeitada a faixa de condições de operação deste equipamento (10-50 °C). Para a determinação do valor de massa seca de semente, as amostras foram levadas à estufa durante 48 horas à temperatura de 110 °C, viabilizando o cálculo da umidade de equilíbrio segundo a Equação 18.

$$Y_{se} = \frac{M_{su} - M_{ss}}{M_{ss}} \quad (18)$$

onde  $Y_{se}$  é a umidade de equilíbrio,  $M_{su}$  é a massa de sólido úmido e  $M_{ss}$  é a massa de sólido seco.

### 3.2.1.2 Banho térmico

Para a realização dos experimentos no banho térmico, foi necessário o preparo das soluções salinas saturadas com 100 ml de água destilada aquecida, para garantir a saturação das mesmas e 3 ml de formol, para evitar a deterioração das sementes. A solução saturada, de cada sal, era dividida em três recipientes de vidro com tampa rosqueável, para o controle das atividades de água desejadas, de acordo com a Tabela 3.

As sementes foram colocadas em cestas de nylon, que eram suspensas na tampa por ganchos, de forma a evitar o contato direto com a solução salina, conforme apresentado na Figura 13.



**Figura 13** – Aparato experimental utilizado no acondicionamento de grãos de pinhão-manso para a determinação do teor de umidade de equilíbrio higroscópico.

Cada frasco continha três sementes totalizando, aproximadamente, 2 g cada amostra. Os frascos foram armazenados em um banho térmico com temperaturas controladas de 40, 50 e 60 °C.

Os experimentos foram realizados em triplicata na temperatura determinada, e para cada temperatura foram realizados três experimentos.

As sementes foram pesadas diariamente em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Quando a massa da amostra permaneceu constante em cinco pesagens consecutivas, a umidade de equilíbrio foi considerada atingida. O equilíbrio era atingindo entre 15-30 dias, maior tempo para a menor temperatura e menor tempo para a maior temperatura trabalhada.

As amostras foram retiradas pesadas e levadas à estufa à temperatura de 110 °C, durante 48 h, para a determinação da umidade de equilíbrio de acordo com a Equação 18.

### 3.2.2 Cinética de secagem

Para a realização dos experimentos de avaliação da cinética de secagem, também foi necessário fazer a reumidificação artificial do material, seguindo o mesmo procedimento utilizado na determinação das isotermas de equilíbrio do medidor de atividade de água, porém reduzindo de 24 h para 18 h o tempo de imersão das sementes.

Os experimentos de cinética foram realizados nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, e velocidades superficiais do gás de 397, 794 e 1190 cm/min, todos em triplicata.

Aproximadamente 20 a 30 g de sementes foram dispostas em monocamadas em cestas de arame, que foram ao secador, nos intervalos de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos e por fim as amostras foram pesadas.

Em cada um dos experimentos de cinética de secagem, três amostras, contendo três sementes, foram retiradas antes do início do experimento, levadas à estufa por 48 h, a temperatura de 110 °C, para a determinação da umidade inicial do material.

### 3.3 Análise estatística das variáveis

Para a análise da influência das variáveis de operação sobre os dados obtidos pelos experimentos de isoterma e de cinética, utilizou-se a análise de dados estatísticos. Desta forma, a variável é considerada significativa quando o p-valor < 0,05 e quando o  $f_{\text{calculado}} > f_{\text{tabelado}}$ , caso contrário, a variável não é significativa.

### 3.4 Modelagem Matemática

O ajuste dos dados experimentais através de modelos matemáticos, foi feito nos experimentos de obtenção de isotermas, via medidor de atividade de água e via banho térmico, e também nos dados de cinética de secagem. A seguir é definida cada etapa de modelagem.

#### 3.4.1 Isoterma de equilíbrio

Os 13 modelos matemáticos, listados na Tabela 1, foram testados para descrever o comportamento higroscópico dos grãos de pinhão-mansão, para os dados dos dois equipamentos utilizados.

Para o ajuste dos modelos, foi realizada análise de regressão não linear, pelo método de Levenberg-Marquardt. Os modelos foram selecionados considerando a significância dos parâmetros de regressão, pelo teste t, adotando nível de 5 % de probabilidade, pela magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), pela magnitude do desvio relativo médio ( $DV_M$ ) e a verificação da distribuição dos resíduos.

Neste trabalho, a análise dos resíduos foi realizada por meio de gráficos de resíduos *versus* valores preditos. Um modelo é considerado aceitável se os valores dos resíduos se encontrarem aleatoriamente dispersos em torno de zero, indicando que o modelo não é tendencioso. Se as distribuições dos resíduos formarem figuras geométricas ou tenderem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos resíduos é considerada tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

Considerou-se o valor do desvio relativo médio inferior a 10%, como um critério de seleção dos modelos de acordo com Mohapatra e Rao (2005). O desvio relativo médio e os resíduos são calculados de acordo com a Equação 19 e 20, respectivamente.

$$DV_M = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_{se_i} - Y_{se_{p,i}}|}{Y_{se_i}} \quad (19)$$

$$resíduo = Y_{se_i} - Y_{se_{p,i}} \quad (20)$$

sendo  $N$  é o número total de observações,  $Y_{se_i}$  é a  $i$ -ésima observação e  $Y_{se_{p,i}}$  é o valor predito pelo modelo correspondente a  $i$ -ésima observação.

### 3.4.2 Cinética de secagem

Para realizar a modelagem matemática dos dados experimentais de cinética, foi necessária primeiramente, a determinação da umidade relativa ( $UR$ ), através da carta psicrométrica, utilizando os valores da temperatura do bulbo úmido e do bulbo seco, medidos durante os experimentos de secagem. A atividade de água foi determinada por meio da Equação 21:

$$a_w = \frac{UR}{100} \quad (21)$$

Utilizaram-se os valores de atividade de água e o melhor modelo que ajustou os dados das isotermas obtidas pelo medidor de atividade de água, para o cálculo da umidade de equilíbrio. Após a determinação da umidade de equilíbrio para cada experimento, calculou-se a umidade adimensional através da Equação 15. Desta forma possibilitou o ajuste dos parâmetros, através dos modelos da Tabela 2, utilizando a umidade adimensional e o tempo.

Os critérios para a seleção do melhor modelo foram os mesmo utilizados para a modelagem dos dados de isoterma.

### 3.5 Propriedades Termodinâmicas

Para o cálculo das propriedades termodinâmicas, utilizou-se o melhor modelo que ajustou os dados dos experimentos de obtenção das isotermas via banho térmico. Através da equação do modelo, com os valores de seus parâmetros e determinados valores de umidade de equilíbrio, é possível calcular os valores de atividade de água para a faixa desejada, nas três temperaturas trabalhadas.

Através da Equação 12, utilizando os valores de umidade de equilíbrio e de atividade de água, construiu-se um gráfico de  $\ln(a_w)$  versus  $1/T$ . Com os valores do coeficiente angular e do linear, determinou-se os valor de  $q_{st}/R$  e  $-S_d/R$ , respectivamente.

De acordo com a Equação 13, utilizou-se os valores de entalpia diferencial e entropia diferencial, para a determinação da temperatura isocinética e da variação da energia livre de Gibbs.

Para confirmar a existência da compensação entalpia-entropia, utilizou-se o teste recomendado por Krug *et al.* (1976), que envolve a comparação da temperatura isocinética

em relação à média harmônica da temperatura ( $T_{hm}$ ), definida pela Equação 14. Um intervalo de confiança aproximado,  $(1-\alpha)100\%$ , para a temperatura isocinética foi calculado pela seguinte Equação 22:

$$T_{\beta} = \hat{T}_{\beta} \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{Var(T_{\beta})} \quad (22)$$

onde

$$\hat{T}_{\beta} = \frac{\sum (q_{st} - \bar{q}_{st})(S_d - \bar{S}_d)}{\sum (S_d - \bar{S}_d)^2} \quad (23)$$

$$Var(T_{\beta}) = \frac{\sum (q_{st} - \Delta G - \hat{T}_{\beta} S_d)^2}{(m-2) \sum (S_d - \bar{S}_d)^2} \quad (24)$$

em que  $m$  é o número de pares de dados de entalpia e entropia,  $t$  é o valor do teste  $t$  a  $(m-2)$  graus de liberdade e  $\alpha$  é o intervalo de confiança,  $\bar{q}_{st}$  é a entalpia média em  $\text{kJ mol}^{-1}$  e  $\bar{S}_d$  é a entropia média em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Se a média harmônica da temperatura se encontra dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética, a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais e não a existência de fatos 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 95% em toda a faixa de dados observados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos pelos experimentos realizados com o medidor de atividade de água e com o banho térmico serão apresentados em paralelo, de acordo com cada tópico estudado: isoterma, cinética e estudo termodinâmico.

### 4.1 Isoterma de Sorção

A seguir, são apresentados os resultados para os dois tipos de experimentos realizados para a determinação das isotermas, através do medidor de atividade de água e do banho térmico.

A partir dos valores de umidade de equilíbrio obtidos para cada atividade de água correspondente, nas temperaturas trabalhadas, utilizaram-se os modelos apresentados na Tabela 1, para a realização da modelagem matemática das isotermas de equilíbrio.

#### 4.1.1 Resultados para o medidor de atividade de água

Nos Anexos A e B, são apresentados os dados obtidos experimentalmente através do medidor de atividade de água. Cada experimento foi realizado em triplicata, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, respectivamente. Também são apresentados os valores de desvios padrão (DP) e de coeficiente de variação (CV). É possível observar que os dados experimentais apresentaram boa reprodutibilidade, pois foram obtidos valores do desvio padrão, em sua maioria, menores que 0,003 e do coeficiente de variação menores que 3 %.

##### 4.1.1.1 Avaliação dos efeitos das variáveis operacionais sobre a umidade de equilíbrio

Utilizou-se um modelo (Equação 25) de segunda ordem para representar os dados experimentais. Para isto foi necessário reparametrizar os valores da temperatura e de atividade de água para as formas adimensionais, conforme apresentados na Tabela 4 (SCHWAAB & PINTO, 2007).

$$Y_{se} = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_{12} x_1 x_2 + A_{11} x_1^2 + A_{22} x_2^2 \quad (25)$$

onde  $Y_{se}$  é a umidade de equilíbrio (base seca),  $x_1$  é a temperatura adimensional,  $x_2$  é a atividade de água adimensional e os demais são os parâmetros do modelo multilinear.

O cálculo da ANOVA provou que somente a atividade de água possui influência significativa, enquanto a temperatura não e isto pode ser observado na Tabela 5.

É possível observar que, de acordo com o p-valor, da temperatura linear, temperatura quadrada e dos fatores cruzados, todos estão acima de 0,005. A variável temperatura não é significativa para os dados das isotermas de pinhão-manso, para todas as temperaturas estudadas. O mesmo comportamento foi observado por Kartika *et al.* (2012), quando estudaram as sementes de pinhão-manso.



**Tabela 4** – Valores codificados de temperatura e atividade de água com seus respectivos valores de umidade de equilíbrio.

Experimento	$x_1$	$x_2$	$Y_{se}$ (bs)	Experimento	$x_1$	$x_2$	$Y_{se}$ (bs)
1	-1	-1,0000	0,0254	19	0	0,4228	0,1126
2	-1	-0,8807	0,0306	20	0	0,7751	0,1738
3	-1	-0,8596	0,0404	21	0	0,8383	0,2105
4	-1	-0,7970	0,0364	22	0	0,9914	0,3873
5	-1	0,1267	0,0796	23	0	0,9953	0,3800
6	-1	0,2156	0,0836	24	0	1,0000	0,4194
7	-1	0,2398	0,0857	25	0	-0,6854	0,0410
8	-1	0,5788	0,1503	26	0	-0,6562	0,0430
9	-1	0,7310	0,1899	27	1	-0,2447	0,0607
10	-1	0,9660	0,2973	28	1	0,2478	0,0708
11	-1	-0,7242	0,0382	29	1	0,2756	0,0755
12	-1	-0,7136	0,0494	30	1	0,2846	0,0858
13	-1	-0,7049	0,0493	31	1	0,3714	0,1068
14	0	0,0192	0,0741	32	1	0,3715	0,0945
15	0	0,0192	0,0658	33	1	0,4179	0,0927
16	0	0,1366	0,0848	34	1	0,7749	0,1596
17	0	0,3265	0,1014	35	1	0,8032	0,1752
18	0	0,3401	0,0833	36	1	0,9874	0,2877
				37	1	0,9909	0,3429

**Tabela 5** – Análise estatística da influência das condições operacionais sobre a umidade de equilíbrio, para a obtenção das isotermas das sementes de pinhão-mansão, utilizando o modelo multilinear.

Parâmetro	Valor	DP	Teste t	p-valor
Média	0,0884	0,0039	22,7463	0,0000
T	-0,0067	0,0023	-2,9827	0,0154
$a_w$	0,0493	0,0027	18,5813	0,0000
T X $a_w$	-0,0017	0,0033	-0,5196	0,6159
$T^2$	-0,0045	0,0039	-1,1427	0,2827
$a_w^2$	0,0153	0,0046	3,3287	0,0088

#### 4.1.1.2 Modelagem matemática dos dados obtidos pelo medidor de atividade de água

Para ajustar os dados experimentais, foram excluídos os valores de umidade de equilíbrio maiores que 0,5 (base seca), pois valores altos de umidade não são de interesse para a operação de secagem. Na Tabela 6 estão os dados utilizados para a realização da modelagem matemática.

**Tabela 6** – Dados experimentais utilizados no ajuste de parâmetros.

30 °C		40 °C		50 °C	
$a_w$	$Y_{se}$ (bs)	$a_w$	$Y_{se}$ (bs)	$a_w$	$Y_{se}$ (bs)
0,0789	0,0153	0,5496	0,0741	0,4305	0,0607
0,0892	0,0189	0,5496	0,0658	0,4521	0,0773
0,0896	0,0254	0,6025	0,0848	0,6527	0,0708
0,1434	0,0306	0,6882	0,1014	0,6653	0,0755
0,1530	0,0404	0,6944	0,0833	0,6693	0,0858
0,1812	0,0364	0,7317	0,1126	0,7085	0,1068
0,5981	0,0796	0,8907	0,1738	0,7086	0,0945
0,6382	0,0836	0,9192	0,2105	0,7295	0,0927
0,6491	0,0857	0,9883	0,3873	0,8906	0,1596
0,8021	0,1503	0,9901	0,3800	0,9034	0,1752
0,8708	0,1899	0,9922	0,4194	0,9865	0,2877
0,9769	0,2973	0,1714	0,0320	0,9881	0,3429
0,2141	0,0382	0,2316	0,0410		
0,2188	0,0494	0,2448	0,0430		
0,2228	0,0493	0,4271	0,0710		

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros, os coeficientes de determinação e os desvios relativos médios dos melhores modelos de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-manso, obtidos para a sorção em diferentes condições de temperatura e atividade de água, para os experimentos realizados no medidor de atividade de água. Todos os modelos apresentados na Tabela 7 têm parâmetros significativos, os que apresentaram parâmetros não significativos foram descartados.

O modelo de Oswin foi o que apresentou os maiores coeficientes de determinação, os menores desvios relativos médios, quando comparado com os demais modelos. A análise completa dos resíduos foi aplicada para a verificação de possível violação de quaisquer pressupostos do modelo de regressão.

Na Figura 14 são apresentados os valores dos resíduos do melhor modelo testado, em função dos valores preditos de teor de umidade de equilíbrio. Os gráficos dos demais modelos encontram-se no Anexo C. De acordo com os resultados apresentados, é possível observar que todos os modelos apresentaram a distribuição dos resíduos aleatória.

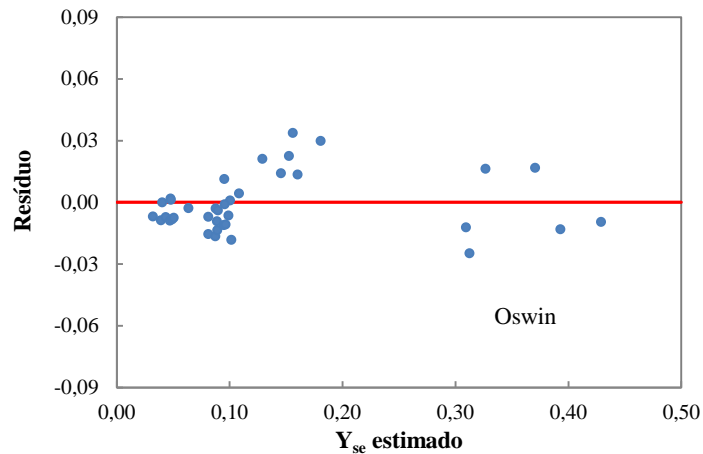
Para uma melhor visualização dos ajustes, os gráficos com os valores experimentais *versus* valores preditos, do modelo de Oswin, são apresentados na Figura 15. O Anexo D contém os gráficos dos demais modelos. É possível observar que o modelo de Oswin

apresentou valores preditos mais próximos aos valores experimentais, ou seja, os pontos estão concentrados próximos à linha  $x = y$ .

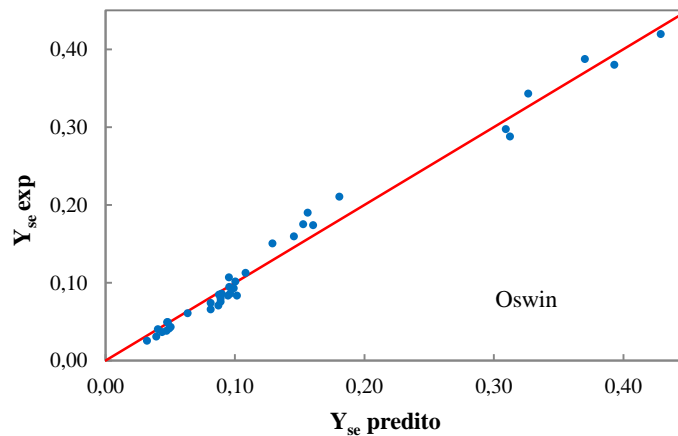
De acordo com os resultados obtidos na análise de resíduos, considerando os valores obtidos para desvio relativo médio e para o coeficiente de determinação, o modelo de Oswin pode ser considerado adequado para representar a predição do teor de umidade de equilíbrio em função da atividade de água e da temperatura.

**Tabela 7** – Estimativa dos parâmetros dos modelos ajustados aos dados de equilíbrio higroscópico dos grãos de pinhão-manso, para os dados obtidos pelo medidor de atividade de água.

Modelos	Temperatura	A	B	C	R <sup>2</sup>	DV <sub>M</sub> (%)
Oswin	40	0,0768	0,3725	-	0,9693	13,83
	50	0,0758	0,3579	-	0,9896	10,27
	60	0,0702	0,3479	-	0,9747	9,54
Henderson	40	17,8261	1,2623	-	0,9720	20,98
	50	11,7629	0,9976	-	0,9931	11,62
	60	14,5559	1,0424	-	0,9800	8,44
Chung-Pfost	40	0,0643	-0,0574	-	0,9622	18,59
	50	0,0369	-0,0749	-	0,9798	19,72
	60	0,0265	-0,0654	-	0,9757	9,93
Kuhn	40	-0,0061	0,0585	-	0,7771	47,58
	50	-0,0029	0,0891	-	0,9050	34,50
	60	-0,0029	0,0894	-	0,9091	19,75
Iglesias e Chirife	40	0,0610	0,0061	-	0,7737	48,19
	50	0,0904	0,0029	-	0,9046	34,59
	60	0,0907	0,0030	-	0,9089	19,78
Caurie	40	-4,2427	3,0275	-	0,9620	24,05
	50	-5,7668	4,8346	-	0,9446	27,54
	60	-5,4852	4,3296	-	0,9320	14,19
Benedetti	40	0,3653	-0,9333	0,8873	0,9971	9,74
	50	0,5851	-1,7154	1,5184	0,9507	17,89
	60	0,7257	-1,9429	1,5358	0,9505	11,72



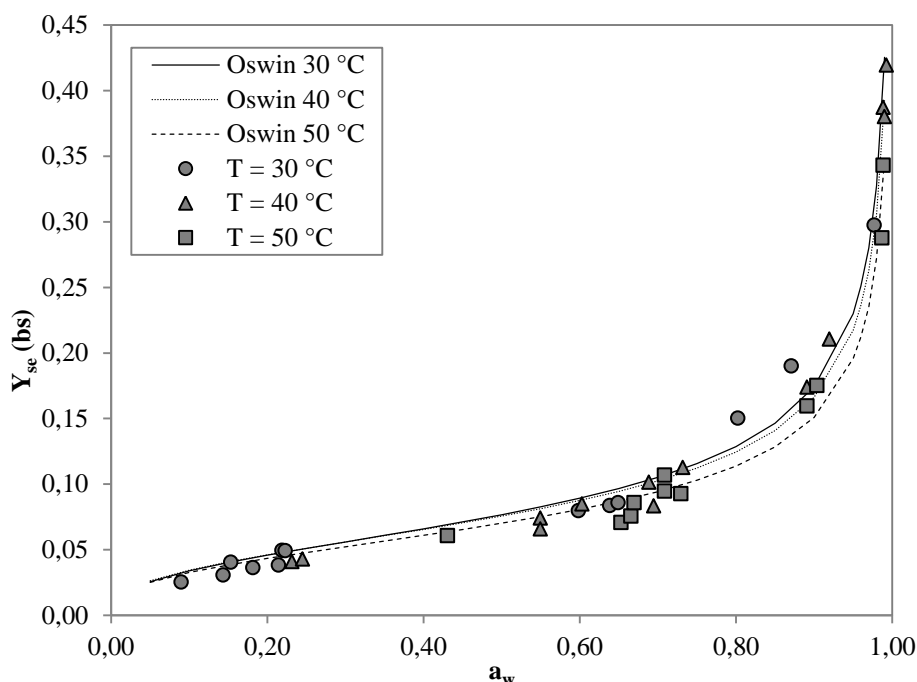
**Figura 14** – Distribuição do resíduo do modelo de Oswin, para a isoterma das sementes do pinhão-mansão.



**Figura 15** – Valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo de Oswin, para a isoterma das sementes do pinhão-mansão.

O modelo de Oswin foi escolhido para estimar os valores de atividade de água a serem utilizados para a determinação das propriedades termodinâmicas. Também utilizou-se o modelo para estimar a umidade de equilíbrio, que será usada no cálculo da umidade adimensional, necessária para o estudo de cinética.

Na Figura 16 é apresentado o ajuste dos dados de umidade de equilíbrio em função da atividade de água e da temperatura, pelo modelo de Oswin. As isotermas do pinhão-mansão apresentaram o formato sigmoide do tipo II, de acordo com a classificação de BET (BRUNAUER *et al.*, 1938).



**Figura 16** – Dados experimentais e calculados pelo modelo Oswin (1946), para a isoterma de sorção.

É possível observar que, quanto maior a atividade de água, maior a umidade de equilíbrio e como não há influência da temperatura, os dados das três isotermas não são tão distintos e formam uma única curva.

#### 4.1.2 Resultados obtidos no banho térmico

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados obtidos estão no Anexo E. Como foram obtidos nove dados de umidade de equilíbrio para cada sal e temperatura, foram excluídos os dados que apresentaram maiores discrepâncias e inconsistências, em relação ao conjunto dos demais dados, a fim de diminuir os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação. Os desvios foram menores que 0,01 e os coeficientes de variação foram menores que 10 %.

Na Tabela 8, são apresentados os dados de umidade de equilíbrio como uma função da atividade de água nas três temperaturas avaliadas, os quais foram utilizados na modelagem matemática. Estes dados de umidade de equilíbrio são as médias dos valores selecionados entre as triplicatas.

**Tabela 8** - Dados de equilíbrio de sorção para as sementes de pinhão-mansão.

40 °C		50 °C		60 °C	
$a_w$	$Y_{se}$ (bs)	$a_w$	$Y_{se}$ (bs)	$a_w$	$Y_{se}$ (bs)
0,7468	0,1065	0,7443	0,1187	0,7450	0,1055
0,3160	0,0555	0,3054	0,0485	0,2926	0,0442
0,6009	0,0882	0,6449	0,0849	0,6311	0,0750
0,9304	0,1617	0,9296	0,1521	0,9296	0,1375
0,4330	0,0726	0,4330	0,0748	0,4330	0,0579

#### 4.1.2.1 Avaliação dos efeitos das variáveis operacionais sobre a umidade de equilíbrio

A análise de variância (ANOVA) foi a metodologia de estudo estatístico para determinar a influência das condições operacionais sobre a umidade de equilíbrio no levantamento da isoterma, com um nível de confiança de 95 %.

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados da ANOVA, SQ é a soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações e MQ é a média quadrática.

Através dos resultados, constatou-se que a temperatura não afetou significativamente o teor de umidade de equilíbrio das sementes de pinhão-manso, por outro lado, a atividade de água afetou significativamente.

**Tabela 9** – Análise da influência da temperatura nos experimentos de isoterma das sementes do pinhão-manso.

Fonte da variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	$f_{\text{calculado}}$	p-valor	$f_{\text{tabelado}}$
Entre grupos	$5,10 \cdot 10^{-4}$	2	$2,55 \cdot 10^{-4}$	0,1626	0,8518	3,8853
Dentro dos grupos	$1,88 \cdot 10^{-2}$	12	$1,57 \cdot 10^{-3}$			
Total	$1,93 \cdot 10^{-2}$	14				

**Tabela 10** - Análise da influência da atividade de água nos experimentos de isoterma das sementes do pinhão-manso.

Fonte da variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ	F	p-valor	$f_{\text{tabelado}}$
Entre grupos	$1,86 \cdot 10^{-2}$	4	$4,65 \cdot 10^{-3}$	63,3188	$4,59 \cdot 10^{-7}$	3,4781
Dentro dos grupos	$7,34 \cdot 10^{-3}$	10	$7,34 \cdot 10^{-5}$			
Total	$1,93 \cdot 10^{-2}$	14				

Como é possível observar o p-valor, para a ANOVA da temperatura, foi maior que 0,05 e o valor de  $f_{\text{calculado}} < f_{\text{tabelado}}$ , por isso, essa variável é considerada não significativa nos experimentos. O contrário ocorreu na análise da atividade de água, p-valor menor que 0,05 e o valor de  $f_{\text{calculado}} \gg f_{\text{tabelado}}$ . Esse comportamento ocorreu nos dois tipos de experimentos realizados para o levantamento da isoterma neste trabalho.

#### 4.1.2.2 Ajuste dos parâmetros dos dados obtidos pelo banho térmico

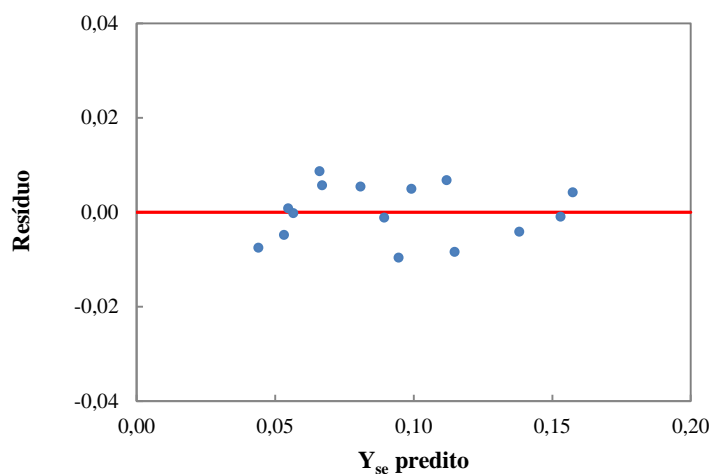
Na Tabela 11, são apresentados os resultados relativos aos ajustes de parâmetros dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio de sorção, para as sementes de pinhão-manso. Os resultados apresentados são somente dos modelos que apresentaram todos os parâmetros significativos.

Através dos resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que, dentre os modelos avaliados, o que melhor descreve os dados de sorção de umidade da semente foi o de Caurie, por apresentar valores dos desvios menores e maiores valores para os coeficientes de determinação.

**Tabela 11** – Parâmetros preditos e desvios encontrados para os modelos na correlação dos dados de equilíbrio.

Modelos	Temperatura (°C)	A	B	R <sup>2</sup>	DV <sub>M</sub> (%)
Smith	40	0,0443	0,0446	0,9920	3,92
	50	0,0444	0,0429	0,9273	10,78
	60	0,0355	0,0404	0,9094	6,37
Oswin	40	0,0763	0,2922	0,9936	3,47
	50	0,0761	0,2809	0,9283	10,57
	60	0,0659	0,2941	0,9083	7,95
Chung-Pfost	40	0,0627	-0,0374	0,9970	2,15
	50	0,0620	-0,0362	0,9507	9,07
	60	0,0520	-0,0342	0,9501	4,18
Caurie	40	-3,4473	1,7187	0,9817	4,19
	50	-3,4471	1,6891	0,9633	7,86
	60	-3,6487	1,7963	0,9785	3,39

Na Figura 17, é apresentada a distribuição dos resíduos para o melhor modelo encontrado, os gráficos dos demais modelos avaliados encontram-se no Anexo F. Assim como o modelo de Caurie, os demais modelos também apresentaram resíduos aleatórios.

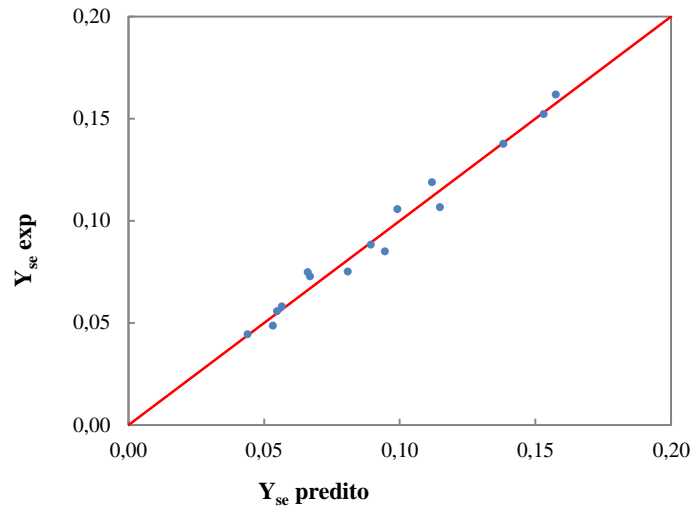


**Figura 17** - Distribuição do resíduo para o pinhão-manso do modelo de Caurie.

Todos os modelos apresentaram ajustes satisfatórios para a sorção do pinhão-manso. Na Figura 18 é apresentado o gráfico que correlaciona a umidade de equilíbrio experimental com a calculada pelo modelo de Caurie, os demais gráficos estão no Anexo G.

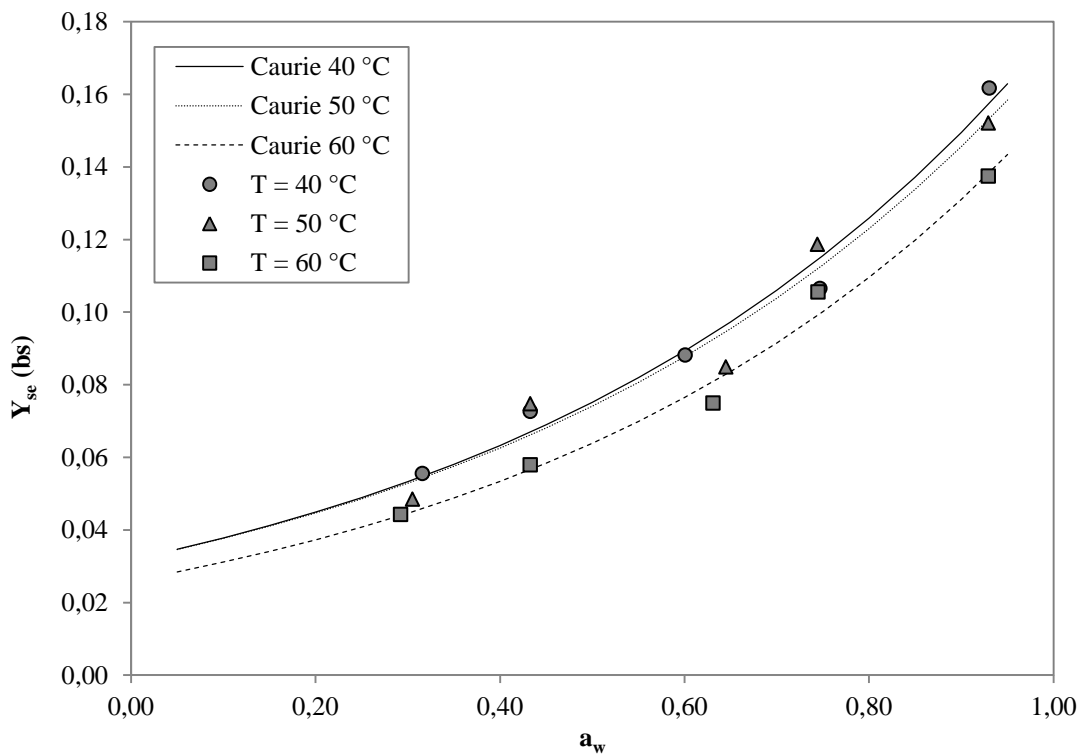
Para todos os modelos, os pontos obtidos através do gráfico de dados de equilíbrio de sorção experimental *versus* valores preditos, aproximaram-se da reta  $x = y$ , ou seja, o ajuste foi satisfatório.

Porém, o modelo de Caurie foi o que se destacou entre os modelos apresentados e, portanto, foi escolhido para estimar a unidade de equilíbrio no estudo cinético e a atividade de água para o cálculo das propriedades termodinâmicas a seguir.



**Figura 18** – Dados de equilíbrio de sorção experimentais e preditos pelo modelo de Caurie, para a isoterma das sementes do pinhão-mansão.

Na Figura 19, são apresentados os valores de umidade de equilíbrio observados e os preditos pelo modelo de Caurie, em função da atividade de água e da temperatura.



**Figura 19** – Dados de teor de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelo modelo de Caurie (1970).



As curvas de sorção das sementes do pinhão-manso apresentaram a forma sigmoideal comumente encontrada em muitos produtos higroscópicos. Para uma mesma temperatura, quanto maior a atividade de água, maior o teor de umidade de água no equilíbrio. Este mesmo comportamento também foi observado por Kartika *et al.* (2012), em seu estudo com pinhão-manso e para outros produtos agrícolas, como soja (AVIARA *et al.*, 2004) e avelã (LOPEZ *et al.*, 1995).

## 4.2 Estudo Cinético

Os dados, relativos aos experimentos de cinética, realizados em triplicata, assim como os valores do desvio padrão e dos coeficientes de variação são apresentados nos Anexos H, I e J.

É possível observar que, em todos os experimentos, os valores do desvio padrão foram menores que 0,05, e os valores do coeficiente de variação, também, foram, em média, menores que 15%. Isto prova que os experimentos de cinética de secagem, para as sementes do pinhão-manso, em todas as faixas de temperatura e velocidade superficial do gás, apresentaram boa reprodutibilidade.

### 4.2.1 Avaliação dos efeitos das variáveis operacionais sobre a cinética de secagem

A análise de variância (ANOVA) foi a metodologia de estudo estatístico para determinar a influência das variáveis operacionais sobre a cinética de secagem. Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os valores de p-valor para um nível de confiança de 95 %, graus de liberdade (GL), a soma dos quadrados de todos os desvios em relação à média de todas as observações (SQ), a média quadrática (MQ) e os valores de  $f_{\text{calculado}}$  e  $f_{\text{tabelado}}$ .

**Tabela 12** – Análise estatística da influência da vazão nos experimentos.

T (°C)	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	$f_{\text{calculado}}$	p-valor	$f_{\text{tabelado}}$
30	Entre grupos	0,0200	2	0,0100	0,1819	0,8346	3,3158
	Dentro dos grupos	1,6504	30	0,0550			
	Total	1,6704	32				
40	Entre grupos	0,1432	2	0,0716	1,0499	0,3625	3,3158
	Dentro dos grupos	2,0462	30	0,0682			
	Total	2,1894	32				
50	Entre grupos	0,1372	2	0,0686	0,9717	0,3900	3,3158
	Dentro dos grupos	2,1173	30	0,0706			
	Total	2,2544	32				

O parâmetro é considerado significativo quando  $p\text{-valor} < 0,05$  e  $f_{\text{calculado}} > f_{\text{tabelado}}$ . Para todas as temperaturas trabalhadas, a velocidade foi considerada um parâmetro não significativo e para todos os valores de velocidade, a temperatura também foi considerada não significativa.

A seguir serão apresentados os melhores resultados da modelagem cinética utilizando os modelos apresentados na Tabela 2, para ambos os tipos de experimentos de isoterma.

**Tabela 13** - Análise estatística da influência da temperatura nos experimentos.

v (cm/min)	Fonte da variação	SQ	GL	MQ	f <sub>calculado</sub>	p-valor	f <sub>tabelado</sub>
397	Entre grupos	0,0175	2	0,0088	0,1386	0,8712	3,3158
	Dentro dos grupos	1,8992	30	0,0633			
	Total	1,9167	32				
794	Entre grupos	0,0787	2	0,0393	0,5962	0,5573	3,3158
	Dentro dos grupos	1,9792	30	0,0660			
	Total	2,0579	32				
1190	Entre grupos	0,2124	2	0,1062	1,6458	0,2098	3,3158
	Dentro dos grupos	1,9354	30	0,0645			
	Total	2,1478	32				

#### 4.2.2 Modelagem da cinética de secagem baseada nos dados do medidor de atividade de água

Para a realização da modelagem, primeiro calculou-se os valores de umidade de equilíbrio, utilizando o modelo de Oswin, com os parâmetros encontrados na Tabela 7, para cada faixa de temperatura de secagem.

Com os valores de atividade de água, determinados através da carta psicrométrica, a umidade de equilíbrio foi calculada pelo modelo de Oswin e, posteriormente, foi possível determinar a umidade adimensional para a modelagem da cinética de secagem.

Os valores de umidade de equilíbrio para cada temperatura e atividade de água estão listados na Tabela 14. Também são apresentadas as médias dos valores obtidos durante cada experimento de secagem, da temperatura do bulbo seco ( $T_{bs}$ ) e da temperatura do bulbo úmido ( $T_{bu}$ ).

**Tabela 14** – Valores de umidade de equilíbrio para cálculo de umidade adimensional.

T (°C)	T <sub>bs</sub> (°C)	T <sub>bu</sub> (°C)	vg (cm/min)	a <sub>w</sub>	Y <sub>se</sub> (b.s.)
30	20	15	397	0,6005	0,0894
30	21	17	794	0,6971	0,1048
30	21	16	1190	0,6567	0,0978
40	23	19	397	0,6743	0,0984
40	24	21	794	0,7743	0,1178
40	23	20	1190	0,7131	0,1050
50	21	17	397	0,6468	0,0866
50	20	16	794	0,6287	0,0843
50	22	18	1190	0,6544	0,0877

Os valores de umidade adimensional (razão de umidade) calculados para cada faixa de temperatura e velocidade estão na Tabela 15, estes dados são utilizados para a realização da modelagem matemática.

**Tabela 15** – Valores de umidade adimensional (razão de umidade) calculados.

t(min)	30 °C			40 °C			50 °C		
	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
15	0,8863	0,8418	0,8935	0,9099	0,8073	0,8588	0,8867	0,7660	0,7649
30	0,8091	0,7628	0,8201	0,8380	0,6790	0,7200	0,8080	0,6306	0,5715
45	0,7434	0,6798	0,7404	0,7916	0,5794	0,6004	0,7353	0,5292	0,4602
60	0,6775	0,6254	0,6801	0,7251	0,5023	0,4990	0,6792	0,4556	0,4038
90	0,5681	0,5202	0,5925	0,6309	0,4109	0,3881	0,5528	0,3653	0,3506
120	0,4800	0,4656	0,5229	0,5576	0,3454	0,3116	0,4768	0,3051	0,3007
180	0,3609	0,3752	0,4516	0,4371	0,2498	0,2198	0,3626	0,2148	0,2110
240	0,2845	0,3048	0,3994	0,3588	0,1731	0,1473	0,2559	0,1322	0,1469
300	0,2284	0,2439	0,3502	0,2877	0,1215	0,0985	0,1877	0,0855	0,0879
360	0,1819	0,1935	0,3088	0,2328	0,0644	0,0509	0,1353	0,0415	0,0520

Dentre os modelos estudados nesta pesquisa, o que apresentou menores desvios e maiores coeficientes de determinação, para todos os experimentos, foi o modelo de (Saraf-Eldeen) dois termos exponenciais. Na Tabela 16 estão apresentados os resultados dos ajustes do melhor modelo, para os nove experimentos. Os demais resultados estão nos Anexos K e L.

**Tabela 16** - Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Dois termos exponenciais (Saraf-Eldeen).

T (°C)	v <sub>g</sub> (cm/min)	a <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,4698	0,0114	0,5243	0,0030	0,9997	0,67
	794	0,2992	0,0285	0,6964	0,0035	0,9993	1,03
	1190	0,4228	0,0163	0,5795	0,0017	0,9995	0,77
40	397	0,2160	0,0151	0,7810	0,0034	0,9997	0,54
	794	0,3209	0,0384	0,6810	0,0058	0,9992	4,05
	1190	0,4641	0,0211	0,5483	0,0058	0,9983	5,40
50	397	0,4605	0,0285	0,8849	0,0052	0,9995	1,13
	794	0,3328	0,0480	0,6679	0,0067	0,9992	5,52
	1190	0,4605	0,0461	0,5488	0,0056	0,9963	8,05

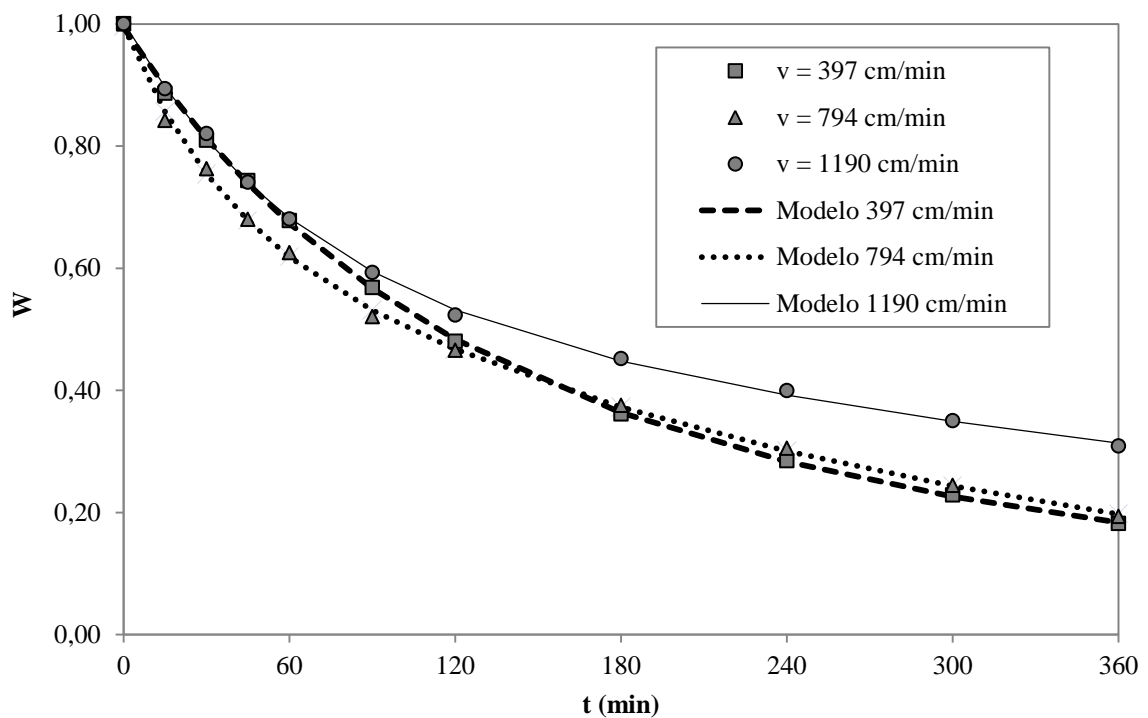
Nas Figuras 20, 21 e 22 são apresentados os gráficos dos dados experimentais e dos valores encontrados pelo melhor modelo, para cada temperatura trabalhada, variando a velocidade superficial.

Através da Figura 22, observa-se que entre os experimentos realizados a T = 30 °C, o de v<sub>g</sub> = 1190 cm/min, resultou em uma semente com umidade igual a 0,3088, enquanto nas demais velocidades, o teor de umidade foi mais baixo: 0,1935, para v<sub>g</sub> = 794 cm/min, e 0,1819, para v<sub>g</sub> = 397 cm/min.

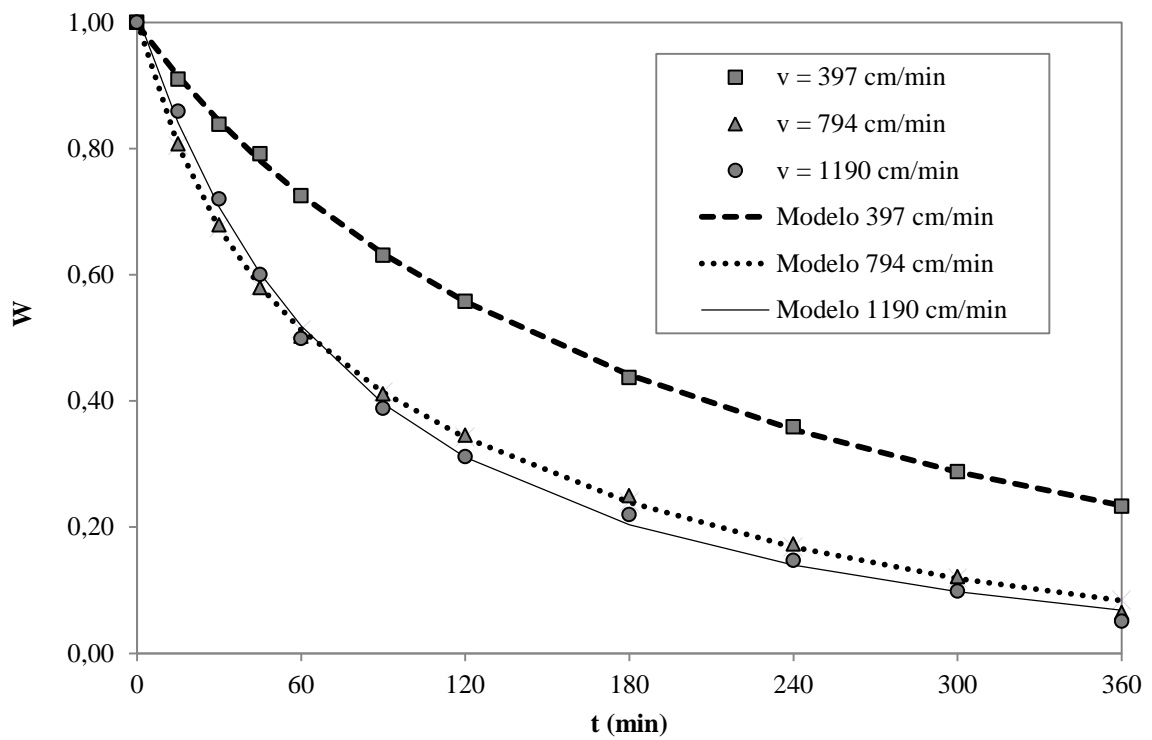
Na Figura 21 observa-se que entre os experimentos realizados a  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o de  $v_g = 397\text{ cm/min}$ , resultou em uma semente com umidade igual a 0,2328, enquanto, nos experimentos com  $v_g = 794$  e  $v_g = 1190\text{ cm/min}$ , os teor menores de umidade foram 0,0644 e 0,0509, respectivamente.

Já nos experimentos realizados a  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 22) e  $v_g = 397\text{ cm/min}$ , o teor de umidade foi de 0,1353, seguido da velocidade de 1190 cm/min com 0,0520 e 0,0415 para a velocidade de 794 cm/min.

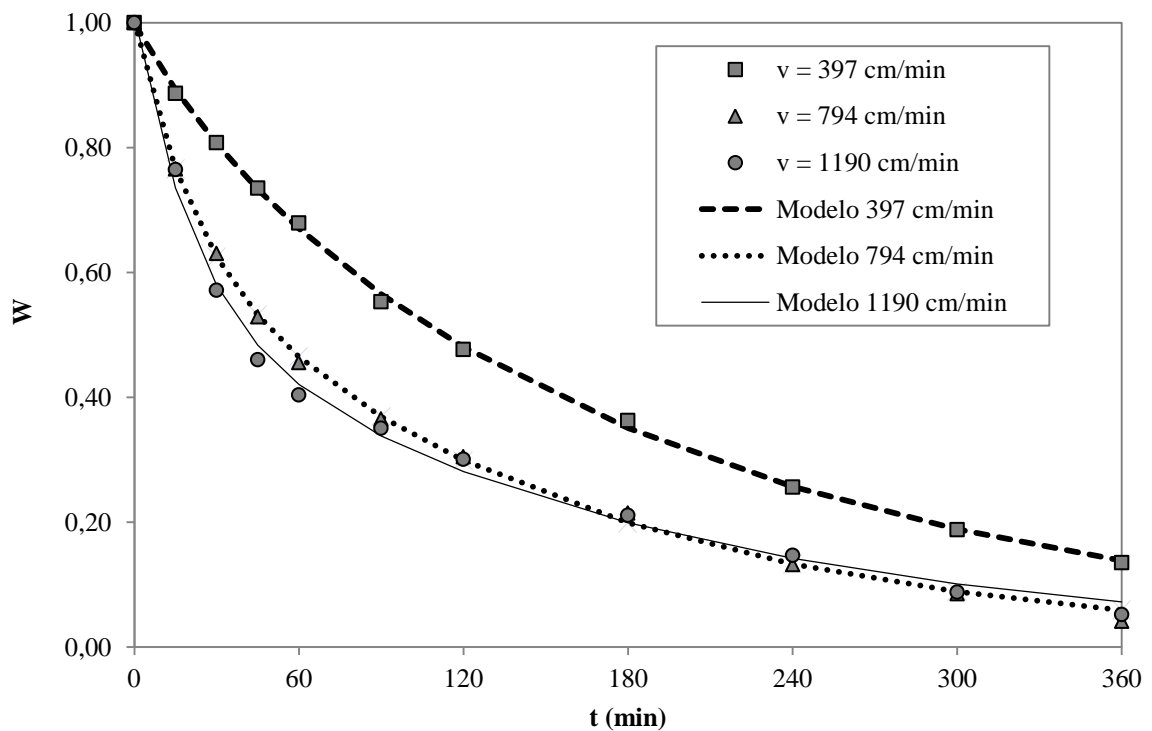
Analisando de forma geral, os experimentos realizados a  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 794\text{ cm/min}$ , foram os que produziram a semente mais seca (0,0415), e o experimento realizado a  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  com  $v_g = 1190\text{ cm/min}$ , obteve-se uma semente mais úmida (0,3088).



**Figura 20** - Dados experimentais a  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais.

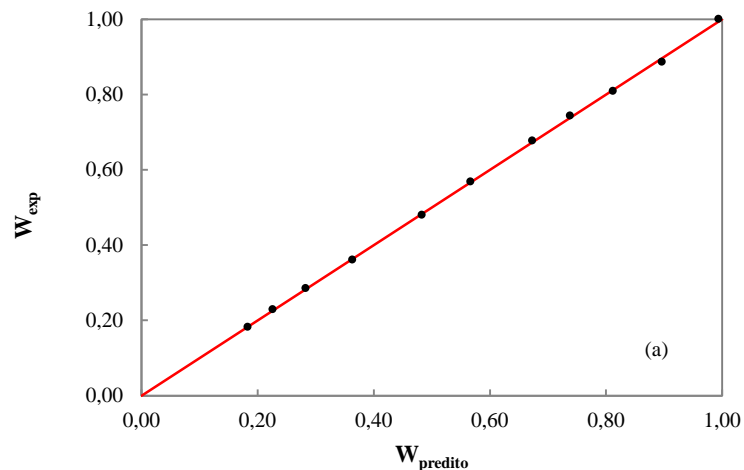


**Figura 21** - Dados experimentais a  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais.



**Figura 22** - Dados experimentais a  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais.

Na Figura 23 têm-se o gráfico da umidade adimensional experimental *versus* umidade adimensional predita pelo modelo de dois termos exponenciais, do experimento realizado a  $T = 30\text{ °C}$  e  $v_g = 397\text{ cm/min}$ . Os demais experimentos apresentaram gráficos semelhantes, portanto, estes estão nos Anexos M e N.



**Figura 23** - Valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais.

Pode-se observar que o modelo ajustou satisfatoriamente todos os experimentos de cinética, pois os dados experimentais apresentaram desvios relativos médios inferiores a 9 %, em relação aos dados preditos pelos modelos, ou seja, os pontos estão bem próximos à reta  $x = y$ .

#### 4.2.3 Modelagem da cinética de secagem baseada nos dados do banho térmico

Segue o mesmo procedimento da seção anterior para a obtenção dos dados, para a modelagem matemática. Neste caso, as faixas de temperatura utilizadas nos experimentos de isoterma (40°C, 50 °C e 60 °C) não são as mesmas dos experimentos de cinética (30 °C, 40°C e 50 °C). Portanto, foi necessário realizar uma nova modelagem, com todos os dados, de todas as faixas de temperaturas, utilizando o melhor modelo (Caurie), para obtenção de novos parâmetros. Desta forma, foi possível predizer valores de umidade de equilíbrio.

Os novos parâmetros são apresentados na Tabela 17 e os valores de umidade de equilíbrio para cada temperatura e atividade de água estão listados na Tabela 18.

**Tabela 17** – Parâmetros do modelo de Caurie.

Caurie	
A	-3,5101
B	1,7328

**Tabela 18** – Valores de umidade de equilíbrio para o cálculo de umidade adimensional.

T (°C)	Tbs (°C)	Tbu (°C)	vg (cm/min)	a <sub>w</sub>	Y <sub>se</sub> (b.s.)
30	20	15	397	0,6005	0,0846
30	21	17	794	0,6971	0,1000
30	21	16	1190	0,6567	0,0933
40	23	19	397	0,6743	0,0962
40	24	21	794	0,7743	0,1144
40	23	20	1190	0,7131	0,1029
50	21	17	397	0,6468	0,0917
50	20	16	794	0,6287	0,0889
50	22	18	1190	0,6544	0,0929

Os valores de umidade de equilíbrio, proveniente do melhor modelo para o medidor de atividade de água, apresentaram uma pequena variação em relação aos valores de umidade de equilíbrio, proveniente do melhor modelo do banho térmico.

Os dados de umidade adimensional calculados, para cada tempo de secagem, estão na Tabela 19, estes dados foram utilizados para a modelagem.

Dentre os modelos testados, novamente, o melhor modelo encontrado foi o de Jafar-Eldeen dois termos exponenciais. Na Tabela 20 estão apresentados os resultados dos ajustes do melhor modelo, para os nove experimentos. Os resultados dos demais modelos utilizados estão nos Anexos O e P, pode-se observar que os resultados se assemelham aos do medidor de atividade de água.

A seguir, nas Figuras 24, 25 e 26 os dados experimentais são comparados aos dados preditos pelo melhor modelo.

**Tabela 19** - Valores de umidade adimensional calculados.

t(min)	30 °C			40 °C			50 °C		
	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min	397 cm/min	794 cm/min	1190 cm/min
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
15	0,8869	0,8425	0,8940	0,9101	0,8081	0,8592	0,8859	0,7646	0,7633
30	0,8101	0,7639	0,8208	0,8384	0,6803	0,7208	0,8067	0,6283	0,5685
45	0,7448	0,6813	0,7415	0,7920	0,5811	0,6014	0,7334	0,5263	0,4565
60	0,6792	0,6271	0,6815	0,7258	0,5043	0,5003	0,6770	0,4523	0,3997
90	0,5704	0,5224	0,5942	0,6317	0,4133	0,3897	0,5497	0,3614	0,3462
120	0,4828	0,4680	0,5249	0,5586	0,3481	0,3134	0,4732	0,3009	0,2959
180	0,3643	0,3780	0,4540	0,4384	0,2528	0,2218	0,3582	0,2101	0,2055
240	0,2883	0,3080	0,4020	0,3603	0,1764	0,1495	0,2507	0,1270	0,1410
300	0,2325	0,2474	0,3530	0,2893	0,1251	0,1008	0,1821	0,0800	0,0817
360	0,1863	0,1972	0,3117	0,2346	0,0681	0,0534	0,1293	0,0357	0,0455

**Tabela 20** - Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de dois termos exponenciais.

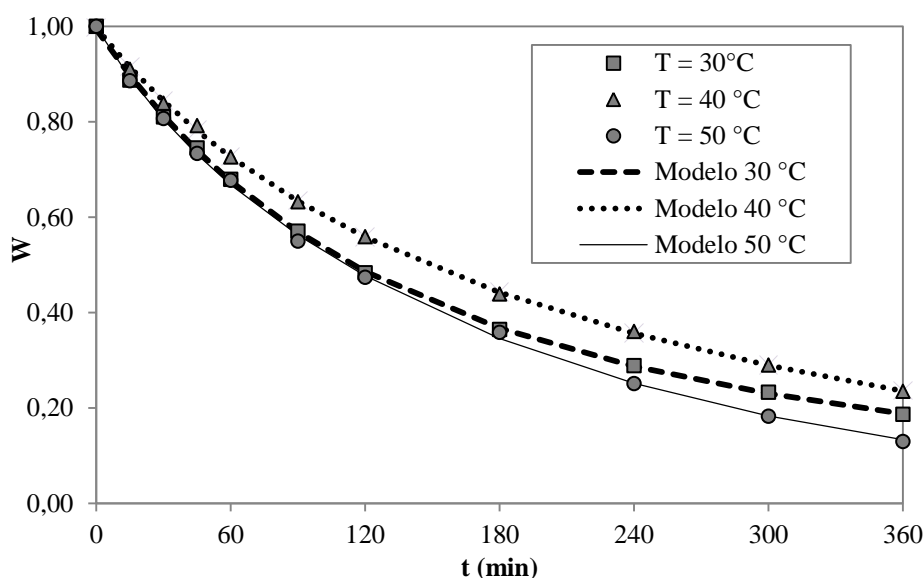
T (°C)	v <sub>g</sub> (cm/min)	a <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,4759	0,0114	0,5182	0,0029	0,9997	0,66
	794	0,3004	0,0283	0,6951	0,0035	0,9993	1,00
	1190	0,4217	0,0162	0,5806	0,0017	0,9995	0,76
40	397	0,2185	0,0150	0,7785	0,0033	0,9997	0,54
	794	0,6774	0,0057	0,3245	0,0379	0,9993	3,75
	1190	0,5433	0,0057	0,4692	0,0210	0,9984	5,14
50	397	0,4583	0,0305	0,8945	0,0053	0,9995	1,21
	794	0,3265	0,0491	0,6743	0,0069	0,9990	6,84
	1190	0,4583	0,0465	0,5510	0,0058	0,9961	9,26

Através da Figura 24, observa-se que, entre os experimentos realizados com  $v_g = 397$  cm/min, o de 50 °C, resultou em uma semente mais seca com teor de umidade de 0,1293, enquanto nas demais velocidades o teor de umidade foi mais alto, 0,1863 para a temperatura de 30 °C e 0,2346 para a temperatura de 40 °C.

Na Figura 25, observa-se que, entre os experimentos realizados com  $v_g = 794$  cm/min, a medida que aumentou-se a temperatura, a umidade final diminuiu. Os valores de umidade adimensional foram 0,1972, 0,0681 e 0,0357, para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, respectivamente.

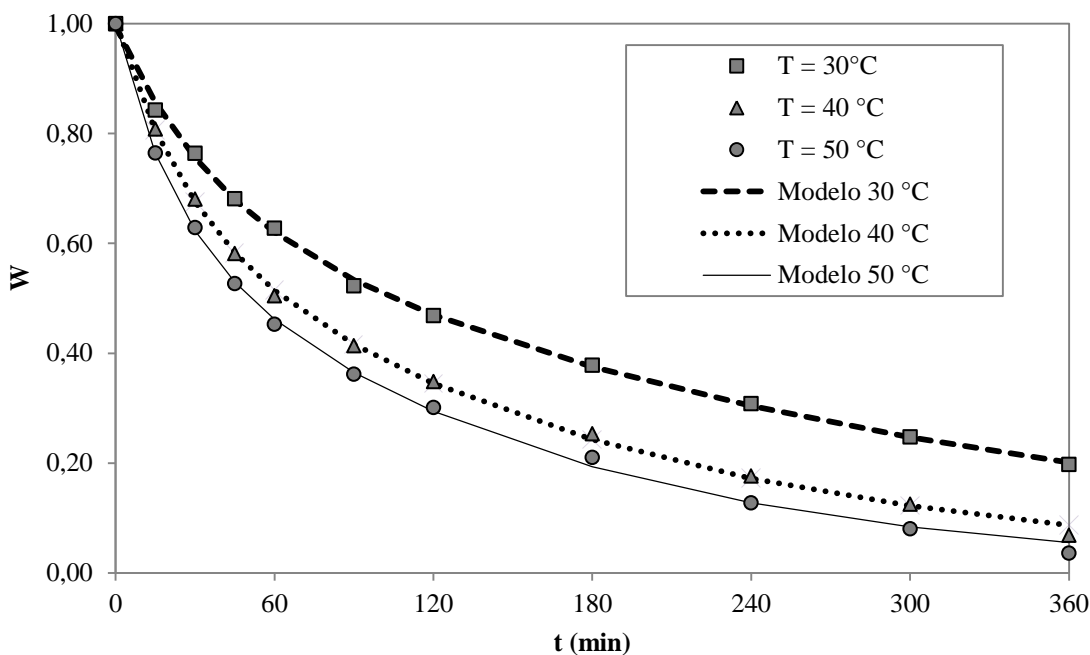
O mesmo ocorreu nos experimentos realizados com  $v_g = 1190$  cm/min (Figura 26). Os valores de umidade final foram de 0,3117, 0,0534 e 0,0455, para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, respectivamente.

Analisando de forma geral, os experimentos realizados a  $T = 50$  °C e  $v_g = 794$  cm/min, foram os que resultaram em uma semente mais seca (0,0357), e no experimento realizado a  $T = 30$  °C com  $v_g = 1190$  cm/min, obteve-se uma semente mais úmida (0,3117).

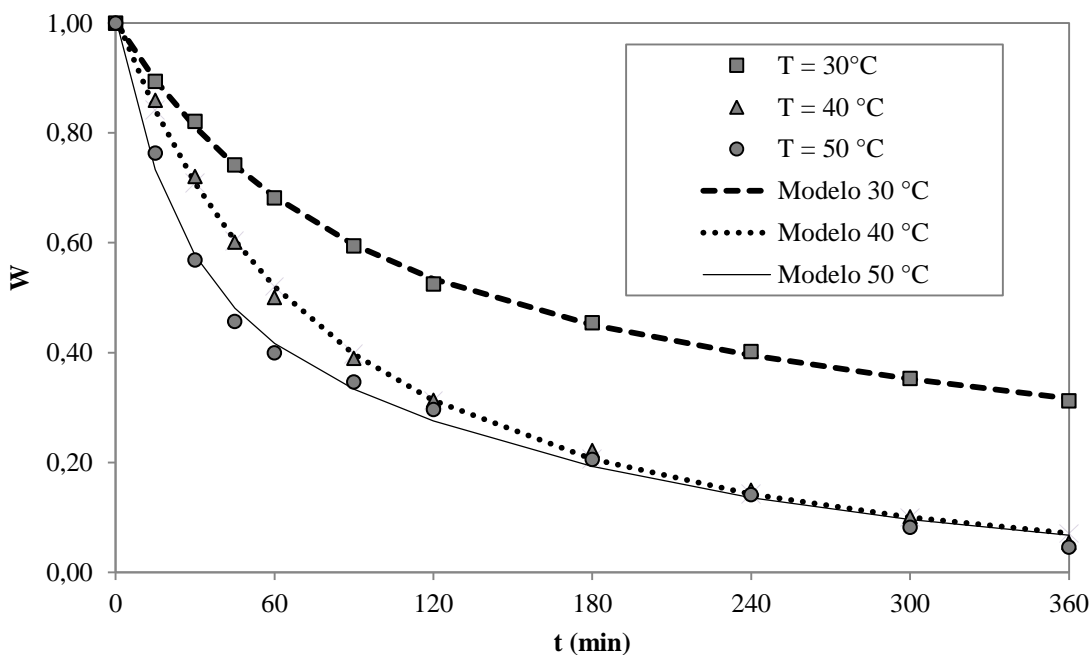


**Figura 24** – Dados experimentais, com  $v = 397$  cm/min, ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais.





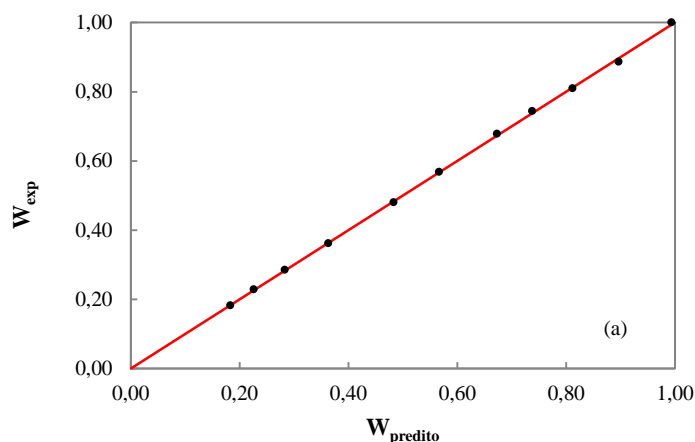
**Figura 25** - Dados experimentais, com  $v = 794$  cm/min, ajustados pelo modelo de Dois termos exponenciais.



**Figura 26** - Dados experimentais, com  $v = 1190$  cm/min, ajustados pelo modelo de dois termos exponenciais.

Na Figura 27, é apresentado o gráfico com valores de umidade adimensional observados *versus* valores preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os dados experimentais a  $T = 30$  °C e  $v_g = 397$  cm/min. Como os gráficos dos demais experimentos foram semelhantes ao apresentado, os mesmos encontram-se nos Anexos Q e

R. O modelo correlacionou satisfatoriamente todos os nove experimentos, como é possível observar os pontos se sobrepõem à reta  $x = y$ .



**Figura 27** - Valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos a  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 397\text{ cm/min}$ .

Nos dois casos estudados, dados provenientes dos experimentos realizados pelo medidor de atividade de água e pelo banho térmico, o modelo que melhor representou os dados de cinética de secagem das sementes de pinhão-mansó foi o de dois termos exponenciais.

### 4.3 Estudo Termodinâmico

Para o estudo termodinâmico e conseqüente cálculos das propriedades termodinâmicas como, entalpia diferencial, entropia diferencial, temperatura isocinética e energia livre de Gibbs, utilizou-se o melhor modelo que ajustou os experimentos de isoterma realizados pelo medidor de atividade de água e pelo banho térmico, que são os de Oswin e Caurie, respectivamente.

Através de cada modelo foi possível prever os valores de atividade de água, para os diversos teores de umidade de equilíbrio, e utilizá-los nos cálculos da entropia e entalpia diferencial.

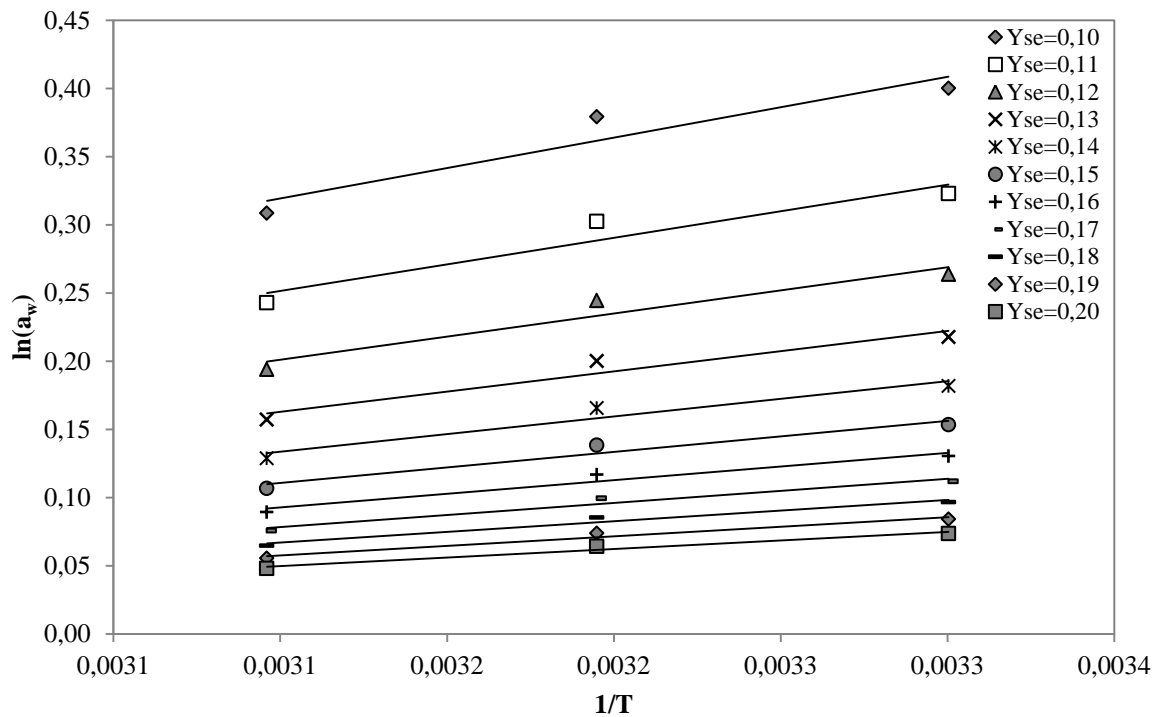
#### 4.3.1 Entalpia e entropia diferencial

Primeiramente, para determinar de entalpia diferencial e a entropia diferencial, utilizou-se os dados de atividade de água calculados pelos modelos, apresentados na Tabela 21, para o medidor e banho. De acordo com a Equação 12, obteve-se os gráficos das Figuras 28 e 29, para os dados do medidor e do banho, respectivamente.

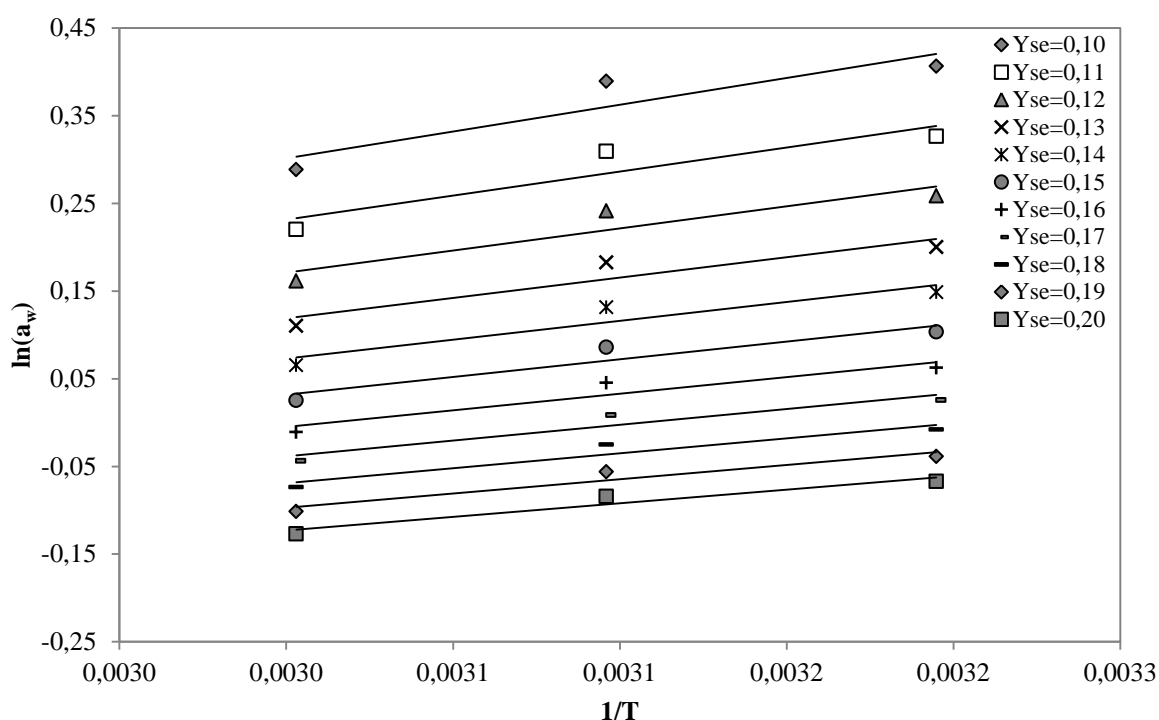
Os valores obtidos de entalpia diferencial e entropia diferencial encontram-se na Tabela 22.

**Tabela 21** – Dados de atividade de água calculados.

$Y_{se}$ (b.s.)	Medidor de atividade de água			Banho térmico		
	30 °C	40 °C	50 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0,10	0,6701	0,6844	0,7344	0,6660	0,6776	0,7494
0,11	0,7240	0,7389	0,7843	0,7215	0,7340	0,8024
0,12	0,7682	0,7831	0,8236	0,7721	0,7855	0,8509
0,13	0,8042	0,8186	0,8546	0,8187	0,8329	0,8954
0,14	0,8337	0,8474	0,8791	0,8618	0,8768	0,9367
0,15	0,8578	0,8707	0,8987	0,9019	0,9176	0,9751
0,16	0,8777	0,8897	0,9144	0,9395	0,9558	1,0110
0,17	0,8941	0,9052	0,9271	0,9748	0,9917	1,0448
0,18	0,9078	0,9181	0,9374	1,0080	1,0256	1,0766
0,19	0,9192	0,9287	0,9459	1,0395	1,0576	1,1067
0,20	0,9289	0,9377	0,9530	1,0693	1,0880	1,1353



**Figura 28** - Relação entre atividade de água e temperatura,  $\ln(a_w)$  versus  $1/T$  dados do medidor de atividade de água.

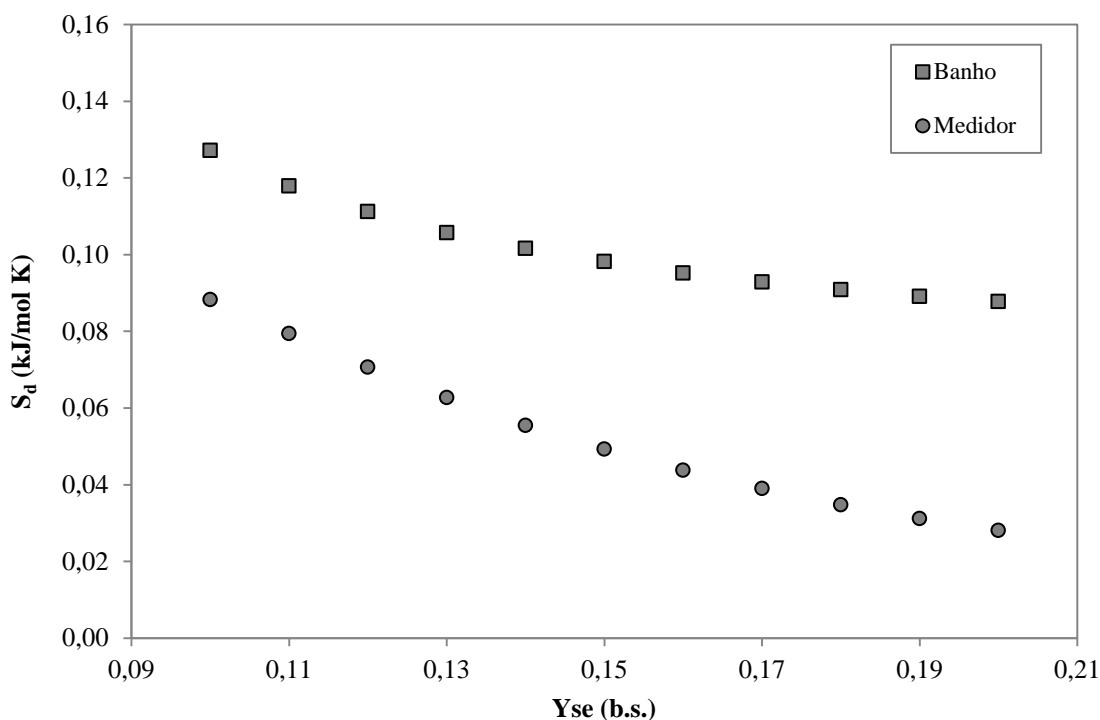


**Figura 29** - Relação entre atividade de água e temperatura,  $\ln(a_w)$  versus  $1/T$  dados do banho térmico.

**Tabela 22** – Valores calculados de entalpia e entropia diferencial para o medidor e o banho.

$Y_{se}$ (b.s.)	Medidor de atividade de água		Banho térmico	
	qst (kJ/mol)	Sd (kJ/mol K)	qst (kJ/mol)	Sd (kJ/mol K)
0,10	37,0513	0,0883	50,7304	0,1271
0,11	32,3664	0,0794	45,7104	0,1179
0,12	28,1853	0,0707	41,8128	0,1112
0,13	24,6119	0,0627	38,5429	0,1057
0,14	21,4767	0,0555	35,8799	0,1016
0,15	18,8711	0,0493	33,6060	0,0982
0,16	16,5997	0,0437	31,5957	0,0952
0,17	14,6900	0,0390	29,8813	0,0929
0,18	13,0081	0,0347	28,3782	0,0909
0,19	11,6105	0,0312	27,0072	0,0891
0,20	10,3883	0,0281	25,8291	0,0877

Na Figura 30, é apresentada a variação da entropia diferencial em função do conteúdo de umidade para as sementes de pinhão-mansão, do medidor e do banho.



**Figura 30** – Entropia diferencial *versus* umidade de equilíbrio para as sementes de pinhão-manso.

Pode-se observar que o comportamento é o mesmo observado nos dois experimentos, a entropia diferencial aumenta exponencialmente com o decréscimo da umidade. Al-Muhtaseb *et al.* (2005) afirmaram que a entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em um determinado nível energético e, conforme ocorre a adsorção de água por parte de produto, os sítios específicos vão sendo ocupados pelas moléculas de água, sendo que as entropias associadas aos sítios que ainda estão livres tornam-se cada vez menores. Há perda do movimento rotacional das moléculas de água a medida que os sítios começam a saturar-se com isto, ocorre o decréscimo nos valores de entropia diferencial, com o aumento da umidade do produto (AVIARA *et al.*, 2004).

#### 4.3.2 Calor isostérico de sorção

Através da Equação 8 e dos valores de entalpia diferencial, apresentados na Tabela 22, foi possível calcular os valores do calor isostérico de sorção, estes são apresentados na Tabela 23. Através destes valores foi possível obter os gráficos da Figura 31.

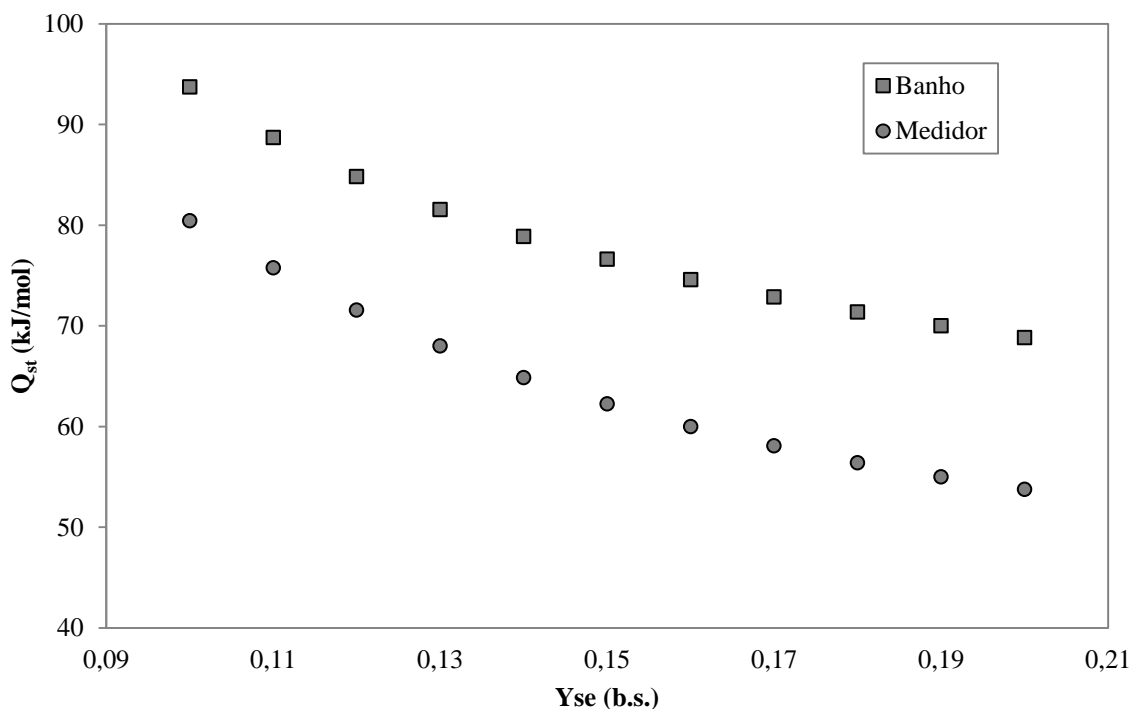
O cálculo do calor latente de vaporização da água livre é calculado de acordo com a Equação 9, e são iguais a 43,37 e 42,99 kJ/mol, para o medidor e o banho, respectivamente.

O comportamento novamente se repetiu nos dois experimentos. O calor isostérico de sorção integral diminuiu a medida que o conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de pinhão-manso aumentou, até o valor de 53,76 kJ/mol para o medidor e

68,82 kJ/mol para o banho, próximos aos seus valores de calor latente de vaporização da água livre.

**Tabela 23** – Valores calculados de calor isostérico de sorção.

$Y_{se}$ (b.s.)	Medidor de atividade de água Qst (kJ/mol)	Banho térmico Qst (kJ/mol)
0,10	80,4241	93,7204
0,11	75,7392	88,7004
0,12	71,5581	84,8028
0,13	67,9847	81,5329
0,14	64,8495	78,8699
0,15	62,2439	76,5960
0,16	59,9725	74,5857
0,17	58,0628	72,8713
0,18	56,3809	71,3682
0,19	54,9833	69,9972
0,20	53,7611	68,8191



**Figura 31** - Calor isostérico integral em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para a sorção das sementes de pinhão-mansão.

Esse comportamento, ou seja, o maior calor de sorção verificado em baixas umidades é justificado pela maior energia de ligação existente, que é necessária ser rompida para remover a água. Sob alto conteúdo de umidade, ocorre a saturação dos sítios

de sorção e a interação das moléculas de água com as demais moléculas do sistema diminui (KAYA & KAHYAOGU, 2005).

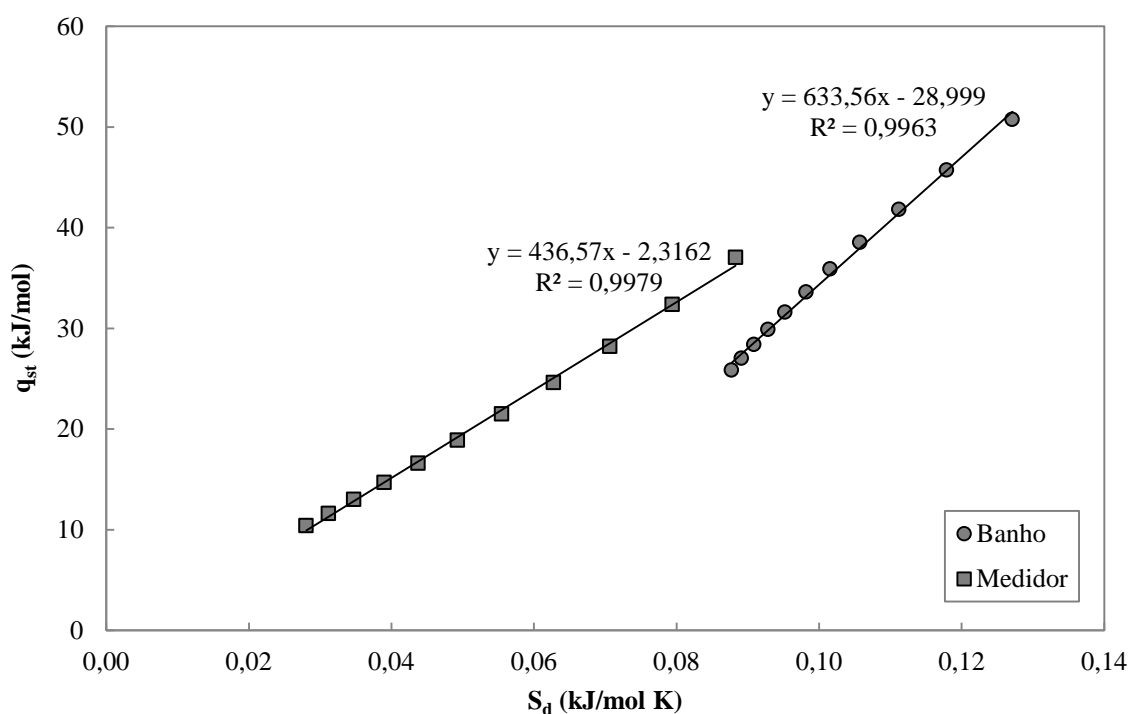
Os posteriores decréscimos do calor de sorção com o aumento da umidade do produto devem-se ao fato de que, inicialmente, a sorção ocorre nos sítios mais ativos disponíveis no produto, os quais têm maior energia de ligação e, conforme estes sítios são ocupados, a sorção passa a ocorrer nos sítios menos ativos, que correspondem aos menores calores de sorção (KUMAR *et al.*, 2005).

De acordo com Cadden (1998), uma vez que a entalpia diferencial de sorção representa a quantidade de energia necessária para remover a água do sólido, quanto maiores estes valores, mais fortemente as moléculas de água estão ligadas a estes constituintes.

Esse comportamento também foi observado nas sementes de melão (AVIARA & AJIBOLA, 2002), sementes de pinhão (CLADERA-OLIVERA *et al.*, 2008) e sementes de linhaça (VALENTE *et al.*, 2010).

### 4.3.3 Teoria compensatória entalpia-entropia

A teoria compensatória propõe que existe uma relação linear entre a entalpia e a entropia para produtos submetidos ao processo de adsorção/dessorção de água. Os valores de  $q_{st}$  e  $S_d$  do processo de sorção, para diferentes teores de água foram obtidos por meio de uma equação de regressão linear (Equação 13). Um gráfico  $q_{st}$  versus  $S_d$  está representado na Figura 32.



**Figura 32** – Entalpia diferencial versus entropia diferencial para as sementes de pinhão-manso.

Observa-se que os coeficientes de determinação encontrados foram 0,9979, e 0,9963, para o medidor e banho, respectivamente, ou seja, a teoria pode ser aplicada.

Os valores positivos para entalpia e entropia diferencial indicam que o processo de sorção dos grãos de pinhão-manso é endotérmico, ou seja, ocorre com consumo de energia, e é irreversível.

#### 4.3.3.1 Teste de Krug

O teste de Krug, que compara a temperatura média harmônica com a temperatura isocinética, é responsável pela validação da teoria compensatória. Para as sementes de pinhão-manso,  $T_{hm}$  difere significativamente de  $T_{\beta}$ , uma vez que não está contida no intervalo de confiança da temperatura isocinética, para os dois experimentos. Assim, a teoria compensatória é válida para o fenômeno de sorção das sementes de pinhão-manso.

A temperatura isocinética e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram calculados por regressão linear para todos os conjuntos de dados, e são, respectivamente, iguais a 436,57 K e -2,3162 kJ/mol, para o medidor e 633,56 K e -28,99 K, para o banho. A temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ ) foi calculada a partir da Equação 14 e foi igual a 312,79 e 322,79 K, para o medidor e banho, respectivamente.

Na Tabela 24 são apresentados os valores da temperatura isocinética, temperatura média harmônica e dos resultados do Teste de Krug (Equações 22, 23 e 24).

**Tabela 24** - Temperatura isocinética para as sementes de pinhão-manso.

Termos	Medidor de atividade de água	Banho térmico
Temperatura média harmônica ( $T_{hm}$ )	312,79 K	322,79 K
Temperatura isocinética ( $T_{\beta}$ )	436,57 K	633,56 K
Variância da temperatura isocinética ( $Var(T_{\beta})$ )	45,04	166,14
Número de pares de dados (m)	11	11
$t_{m-2,\alpha/2}$	1,32	5,17
Intervalo de temperatura isocinética	[435,24; 437,89]	[628,40; 638,73]

As temperaturas isocinéticas encontradas foram maiores que as temperaturas médias harmônicas, logo o mecanismo de sorção é governado pela entalpia. Os valores da energia livre de Gibbs encontrados foram menores que zero isto indica que, para as sementes de pinhão-manso, o processo de sorção da água é espontâneo. Esse comportamento, novamente foi o mesmo observado nos dois experimentos.



## 5 CONCLUSÕES

Devido às características físico-químicas das sementes de pinhão-mansão, estas são consideradas excelente matéria-prima para a produção de biodiesel. Porém, a umidade presente nelas influencia na quantidade de óleo extraída, na qualidade desse óleo e no tempo de armazenamento. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi realizar o estudo da cinética de secagem, obter as curvas de sorção e prever as propriedades termodinâmicas.

Nos dois experimentos realizados para o levantamento de isoterma, a análise estatística comprovou que a temperatura é um parâmetro que não tem influência significativa nos experimentos para as sementes de pinhão-mansão, nas faixas de temperaturas estudadas. Isso é um ponto positivo, pois a operação de dessorção (secagem) pode ser realizada na temperatura mais baixa, significando economia de energia.

Os experimentos de cinética, também, apresentaram vantagens econômicas, do ponto de vista energético. A temperatura e a vazão, segundo a análise estatística, não foram significativas na operação de secagem. Logo, isso implica que, a secagem pode ser feita nas faixas de temperatura e vazão mais baixas, poupando a energia.

Por fim, com o estudo termodinâmico, comprovou-se que a operação de dessorção é favorável, de acordo com os valores de variação de energia livre de Gibbs negativos encontrados. Tanto a entalpia quanto a entropia mostraram-se dependentes da umidade da semente, os valores de ambas as propriedades aumentaram de acordo com o decréscimo da umidade. A teoria compensatória entalpia-entropia foi satisfeita, comprovando a existência de proporcionalidade entre essas duas propriedades.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, p. 135-142, 2004.
- ALONSO, L. F. T. **Desenvolvimento de um aplicativo para o projeto de secadores industriais**. Exame de qualificação para doutorado em Engenharia Agrícola – FEAGRI – UNICAMP, Campinas, p. 49, 1998.
- ANAGNOSTOPOULOS, G. Water activity in food. **Nutrition and Food Science**, v. 59, p. 6-7, 1979.
- ANDERSON, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, p. 686-691, 1946.
- ANDRADE, A. P. de; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso
- ARAGÃO, R. F.; ALSINA, O. L. S. Estudo da secagem de fatias de caju em secador de bandejas. **Alimentos Ciencia y Ingeniería**. vol. 16, 2007.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa, Editora UFV, 2004. 416 p.
- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido Nordeste. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.
- ATHIÉ, I.; CASTRO, M. F. P. M.; GOMES, R. A. R.; VALENTINI, S. R. T. **Conservação de grãos**. Campinas: Fundação Cargil, 1998. 236 p.
- AUGUSTUS, G. D. P. S.; JAYABALAN, M.; SEILER, G. J. Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. **Biomass & Bioenergy**, v. 23, p. 161-164, 2002.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p.179-190, 2004.
- BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405-415, 1996.
- BRAGA, R. Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará. 3 ed. In: Congresso Brasileiro de Florestas Tropicais, 2, 1976, Mossoró Anais. Escola Superior de Agricultura de Mossoró, p. 412-413 (Coleção Mossoroense, v. XLII).
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. New York, The AVI Van Nostrand Reinhold, p. 450, 1992.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying cereal grains. 2<sup>nd</sup> ed. Westport: The AVI Publishing Co, p. 265, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of the American Chemical Society**, 60, p. 309-319, 1938.

CADDEN, A. N. Moisture sorption characteristics of several food fibers. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1150-1155, 1988.

CANO-CHAUCA, M. N. **Indução de cristalização de açúcares de frutos tropicais em pó obtidos por spray drying e sua caracterização funcional**. Tese de doutorado em Ciências dos Alimentos UFLA Lavras-MG, 2004.

CARNIELLI, F. **O combustível do futuro**. 2003. Disponível em: [www.ufmg.br/boletim/bul1413](http://www.ufmg.br/boletim/bul1413).

CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. **Journal of Food Technology**, v. 5, p. 301-307, 1970.

CHEN, C. Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 178-185, 2006.

CHUNG, D. S.; FOST, H. Adsorption and desorption of water by cereal grains and their products. **Transactions of the ASAE**, v. 10, p. 549-554, 1967.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T. J.; MARKS, B. P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 16, p. 245-251, 2000.

FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 1590-1594, 1982.

FERRO FONTÁN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 1590-1594, 1982.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro, LTG, 2<sup>a</sup> ed., 1980.

GAL, S. Recent Advances in techniques for the determination of sorption isotherm, In: Duckworth, R. B. Water relations of foods. Nova York: Academic Press, 1975. p. 139-154.

GASPARETO, O. C. P. **Secagem osmo-convectiva de banana nanica (*Musa Cavendishii* L.) mamão formosa (*Carica Papaya* L.) e jaca (*Artocarpus Integrifolia* L.)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

GAVA, A. J. **Princípios da Tecnologia de Alimentos**. São Paulo. Editora Nobel, 2ª ed., 1984. 201 p.

GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade mamona (*Ricinus communis L.*) durante a secagem e o armazenamento**. 186 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S. ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73-83, 2008.

GOUVEIA, J. P. G.; ALMEIDA, F. A. C.; FARIAS, E. S.; SILVA, M. M.; CHAVES, M. C. V.; REIS, L. S. Determinação das curvas de secagem em frutos de cajá. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, n. 1, p. 65-68, 2003.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry**, v. 81 A, n. 1, p. 89-96, 1977.

GÜBITZ G M; MITTELBAACH M; TRABI M. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.* **Bioresource Technology**, v. 67, p. 73–82, 1999.

GUILBERT, S.; MORIN, P. Définition et mesure de l'activité de l'eau: revue des méthodes pratiques et critiques théoriques. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 19, p. 395-400, 1986.

HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: The AVI Publishing Company, 1980, 381 p.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 931-937, 1948.

HELLER, J. **Physic nut *Jatropha curcas L.*** – Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops 1. Rome, IPK, 1996. 66 p.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v. 33, n. 1, p. 29-32, 1952.

HEYROVSKY, J. Determination of isokinetic temperature. **Nature**, vol. 227, p. 66–67, 1970.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. **Lebensmittel Wissenschaft Und Technologie**, v. 14, p. 105-109, 1981.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. **Journal of Food Technology**, v. 11, p. 910-917, 1976.

IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperatura on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11, p. 109-116, 1976.

JAMALI, A. KOUHILA, M.; AIT MOHAMED, L.; JAOUHARI, J. T.; IDLIMAN, A ABDENOURI, N. Sorption isotherms os *Chenopodium ambrosioides* leaves at three temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 72, p. 77-84, 2006.

KARMAS, E. Techniques for measurement of moisture content of foods. **Food Technology**, v. 34, n. 4, p. 52-59, 1980.

KARTIKA, I. A., YULIANI, S., KAILAKU, S. I., RIGAL, L. Moisture sorption behaviour of jatropha seed (*Jatropha curcas*) as a source of vegetable oil for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 226-233, 2012.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 2, p. 139-147, 2006.

KEEY, R. B. Theoretical foundation of drying tecnology. In: Mujumdar, A. S. **Advances in drying**. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, p. 1-22, 1980.

KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, v.20, p.55-74, 1993.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1 Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2 Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2341-2352, 1976b.

KUHN, I. Generalized potential theory of adsorption. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 23, p. 563, 1967.

LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture & intermediate – moisture foods. **Food Technology**, v. 24, p. 543-550, 1970.

LANG, K. W.; MCCUNET, T. D.; STEINBERG, M. P. A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherm. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 936-938, 1981.

LANG, K. W.; STEINBERG, M. P. Linearization of the water sorption isotherm for homogeneous ingredients over aw 0,30-0,95. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1450-1452, 1981.

LEFFLER, J. E. The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **Journal Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1955.

LEUNG, H. K. Structure and properties of water. **Cereal Foods World**, v. 26, n. 7, p. 350-352, 1981.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solids materials. In: Symposium on Drying. **The Journal of Industrial & Engineering Chemical**, v. 13, n. 5, p. 427-432, 1921.

LIAPIS, A. L. Freeze Drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. New York, Marcel Dekker Inc, cap. 1, p. 3-45, 1987.

LIM, S., LEE, K. T. Effects of solid pre-treatment towards optimizing supercritical methanol extraction and transesterification of *Jatropha curcas L.* seeds for the production of biodiesel. **Separation and Purification Technology**, v. 81, p. 363–370, 2011.

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, n. 2, p. 109-119, 1996.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curva de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**, Madrid, McGraw-Hill, 5ª edición, 1998. 857 p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. EUA, McGraw-Hill, 5<sup>th</sup> edition, 1993.

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, p. 505-510, 2005.

MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering Food**, v.60, p.157–165, 2003.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 513-518, 2005.

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, p. 64-68, 1999.

NUNES, C.F. Caracterização de frutos, sementes e plântulas e cultivo de embriões de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*). Lavras, 2007. 78 p.

OLIVEIRA, F.C. **Estudo Tecnológico e de Engenharia para o Armazenamento e Processamento do Pinhão**. 197 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

OPENSHAW, K. A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p. 1-15, 2000.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III- The isotherm. **Journal of Society of Chemical Industry**, v.65, p. 419-421, 1946.

PARK, K. J.; COLATO, A.; OLIVEIRA, R. A. **Conceitos e equipamentos de secagem**. Campinas, v.1, 2007.

PAVANEL, V. L., PARK, K. J. Estudo do secador pneumático utilizando temperos verdes. In: VI Congresso Interno de Iniciação Científica – UNICAMP, Campinas – SP, p. 98, 16 a 20 de novembro, 1998.

PEIXOTO, A.R. **Plantas oleaginosas arbóreas**. São Paulo, Nobel, 1973.

PELEG, M. Assesment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, v. 16, p. 21-37, 1993.

PRIOR, B. A.; CASALEGGIO, C.; VAN VUUREN, H. J. J. Psychrometric determination of water activity in the high aw range. **Journal of Food Protection**, v. 40, n. 8, p. 537-539, 1997.

QUITES, E. E.; CUNHA, L.; BASTOS, L. R. **Introdução à transferência de calor**, 2006.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration, In: Engineering properties of food (3<sup>th</sup> Ed.), Editor: M. A. Rao; Syed S. H. Rizvi and Ashim K. Datta, New York: CRC Press, 239-326, 2005.

ROA, V.; DAZA, M. S. T. Evaluation of water activity measurements with a dew point electronic humidity meter. **Lebensmittel – Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 3, p. 208-213, 1991.

SATURNINO, H.M.; PACHECO, D. D.; KAKIDA, J.; TOMINAGA N.; GONÇALVES, N. P. Produção de oleaginosas para o biodiesel. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.26 n.229 p.44-74. 2005.

SILVEIRA, J.C. Contribution a l'étude du pulgère aux iles du Cap Vert. In: Instituto Superior de Agronomia (Campinas,SP). Anais. Campinas, 1934. v. 6, p. 116-126.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, Rio de Janeiro, LTC, 5<sup>a</sup> edição. 2000. 697 p.

SMITH, S.E. Sorption of water vapor by proteins and high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 646-651, 1947.

SOUZA, L. G. M.; MENDES, J. U. L.; NETO, H. J.; SANTOS, R. G.; MELO, A. V. Obtenção de tomates secos utilizando um sistema de secagem solar construído com

materiais alternativos. **8° Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica**; Cusco, 2007.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVIERA, V.; PEDRO, M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.252-264, 2007.

TSAMI, E.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. SARAVACOS, D. Heat of soption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 25, p. 350-365, 1990.

VALENTE, M. C. C.; COSTA, C. M. L.; SOUZA; C. A. G. Propriedades termodinâmicas de dessecção de umidade de sementes de linhaça (*Linum usitatissimum L*). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu.

VAN BRACKEL, J. MUJUMDAR, A. S. **Mass Transfer in Convective Drying**. In: *Advances in Drying*, Washington, Hemisphere Publishing Corporation, p. 217-267, 1980.

VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. **Water Activity: Influences on Food Quality**. London Academic Press Inc., 1981. P. 1-61.

WANG, N. BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269-287, 1991.

WILSON, R. E. Humidity control by means of sulfuric acid solutions, with critical compilation of vapor pressure data. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 326-331, 1921.

YILBAS, B. S.; HUSSAIN, M. M.; DINCER, I. Heat and moisture diffusion in slab products to convective boundary condition. **Heat and Mass Transfer**, v. 39, p. 417-476, 2003.



## ANEXOS

### **Anexo A: Dados experimentais, obtidos através do medidor de atividade de água, na temperatura de 30 °C.**

$Y_s$	$a_{w1}$	$a_{w2}$	$a_{w3}$	$a_{wm}$	DP	CV (%)
0,5296	0,9909	0,9928	0,9929	0,9922	0,0011	0,11
0,7260	0,9927	0,9936	0,9937	0,9933	0,0006	0,06
0,6581	0,9910	0,9925	0,9931	0,9922	0,0011	0,11
0,2973	0,9762	0,9773	0,9771	0,9769	0,0006	0,06
0,3910	0,9771	0,9784	0,9783	0,9779	0,0007	0,07
0,3644	0,9782	0,9790	0,9794	0,9789	0,0006	0,06
0,1819	0,8301	0,8315	0,8329	0,8315	0,0014	0,17
0,1503	0,8008	0,8024	0,8031	0,8021	0,0012	0,15
0,1899	0,8694	0,8709	0,8721	0,8708	0,0014	0,16
0,0796	0,5968	0,5982	0,5992	0,5981	0,0012	0,20
0,0836	0,6364	0,6383	0,6399	0,6382	0,0018	0,27
0,0857	0,6490	0,6495	0,6489	0,6491	0,0003	0,05
0,0364	0,1823	0,1812	0,1802	0,1812	0,0011	0,58
0,0404	0,1542	0,1530	0,1517	0,1530	0,0013	0,82
0,0306	0,1447	0,1433	0,1423	0,1434	0,0012	0,84
0,0254	0,0911	0,0895	0,0882	0,0896	0,0015	1,62
0,0153	0,0803	0,0788	0,0775	0,0789	0,0014	1,78
0,0189	0,0907	0,0891	0,0879	0,0892	0,0014	1,57

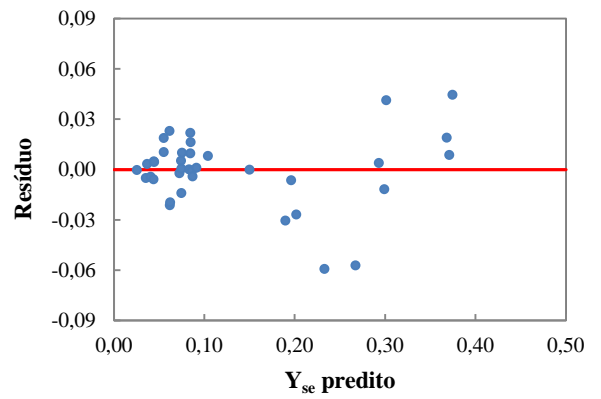
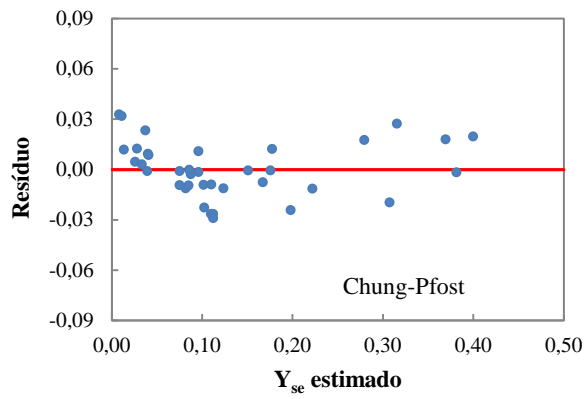
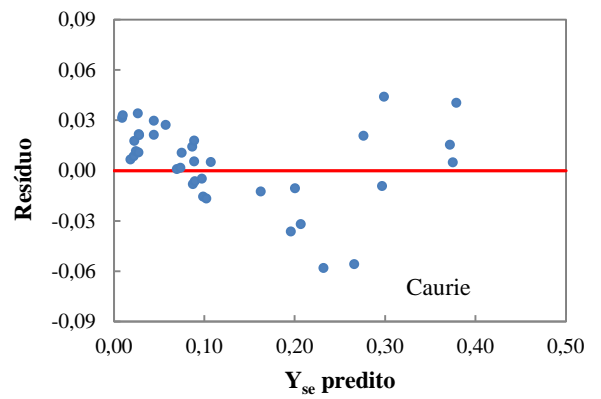
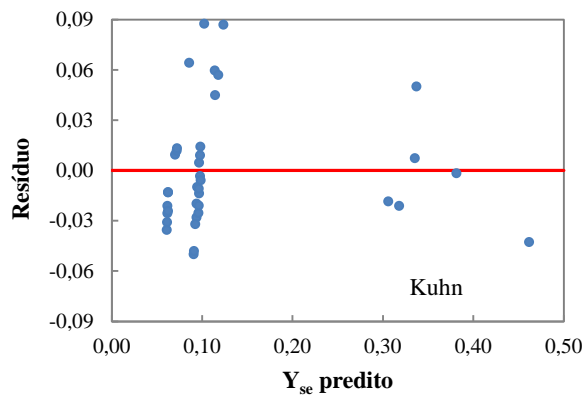
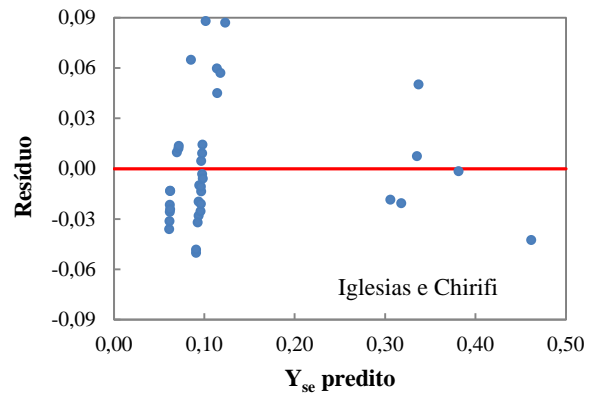
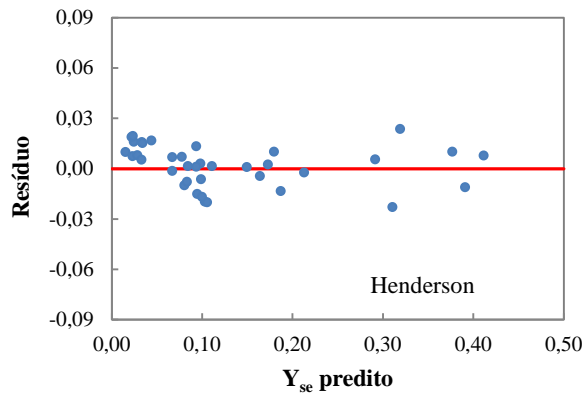
**Anexo B: Dados experimentais, obtidos através do medidor de atividade de água, na temperatura de 40 °C e 50°C.**

40 °C						
$Y_s$	$a_{w1}$	$a_{w2}$	$a_{w3}$	$a_{wm}$	DP	CV (%)
0,6621	0,9929	0,9940	0,9946	0,9938	0,0009	0,09
0,6264	0,9928	0,9937	0,9940	0,9935	0,0006	0,06
0,6735	0,9929	0,9939	0,9941	0,9936	0,0006	0,06
0,3800	0,9898	0,9903	0,9901	0,9901	0,0003	0,03
0,4194	0,9920	0,9918	0,9928	0,9922	0,0005	0,05
0,3873	0,9879	0,9882	0,9888	0,9883	0,0005	0,05
0,2242	0,9077	0,9063	0,9047	0,9062	0,0015	0,17
0,1738	0,8914	0,8909	0,8898	0,8907	0,0008	0,09
0,2105	0,9199	0,9195	0,9183	0,9192	0,0008	0,09
0,1126	0,7326	0,7324	0,7301	0,7317	0,0014	0,19
0,0833	0,6959	0,6944	0,6929	0,6944	0,0015	0,22
0,1014	0,6894	0,6884	0,6869	0,6882	0,0013	0,18
0,0494	0,2202	0,2186	0,2177	0,2188	0,0013	0,58
0,0382	0,2152	0,2139	0,2131	0,2141	0,0011	0,50
0,0493	0,2242	0,2225	0,2216	0,2228	0,0013	0,59
0,0741	0,5510	0,5495	0,5482	0,5496	0,0014	0,25
0,0848	0,6040	0,6028	0,6008	0,6025	0,0016	0,27
0,0658	0,5510	0,5495	0,5482	0,5496	0,0014	0,25

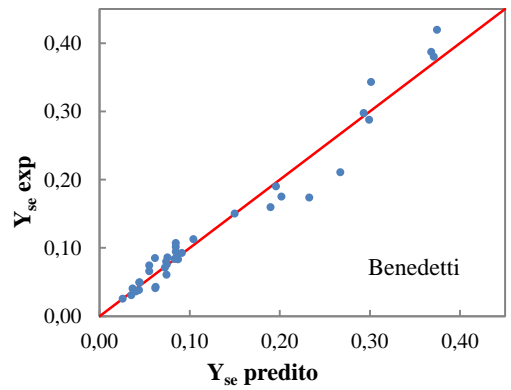
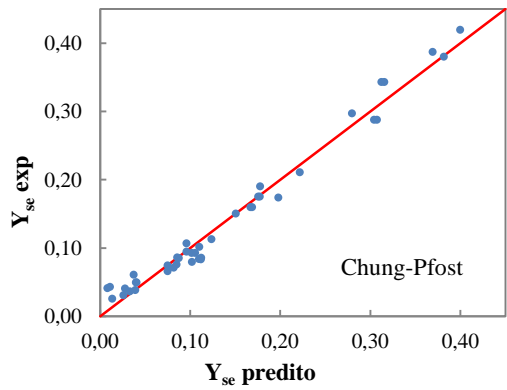
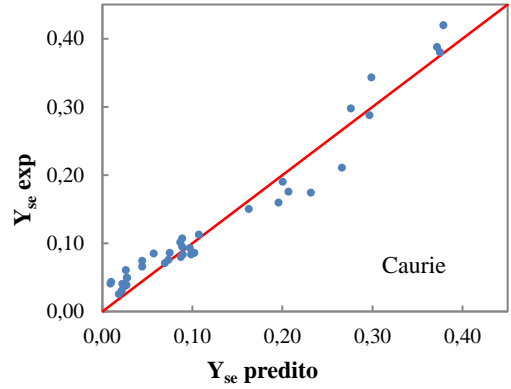
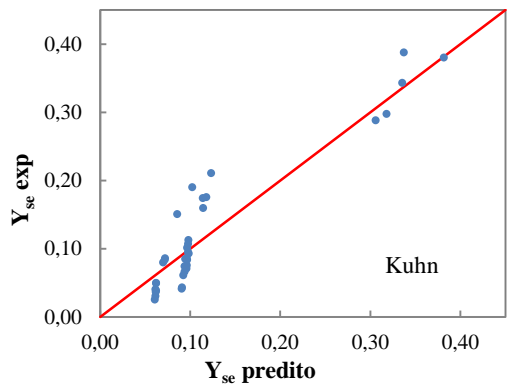
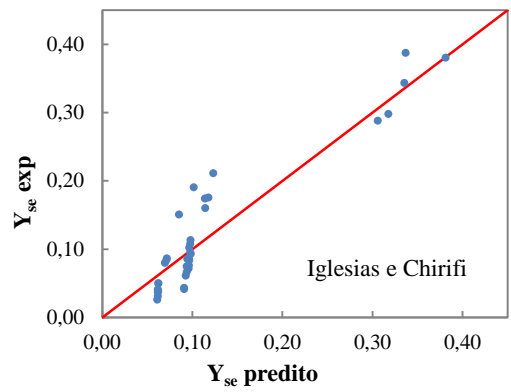
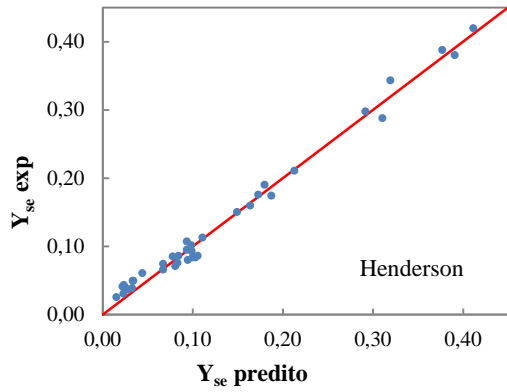
  

50 °C						
$Y_s$	$a_{w1}$	$a_{w2}$	$a_{w3}$	$a_{wm}$	DP	CV (%)
0,6591	0,9907	0,9914	0,9918	0,9913	0,0006	0,06
0,7891	0,9936	0,9944	0,9948	0,9943	0,0006	0,06
0,4818	0,9924	0,9934	0,9936	0,9931	0,0006	0,06
0,2877	0,9865	0,9866	0,9864	0,9865	0,0001	0,01
0,3429	0,9881	0,9881	0,9881	0,9881	0,0000	0,00
0,5878	0,9892	0,9896	0,9897	0,9895	0,0003	0,03
0,1996	0,9158	0,9161	0,9157	0,9159	0,0002	0,02
0,1752	0,9037	0,9034	0,9030	0,9034	0,0004	0,04
0,1596	0,8905	0,8909	0,8904	0,8906	0,0003	0,03
0,0710	0,4284	0,4271	0,4257	0,4271	0,0014	0,32
0,0773	0,4601	0,4588	0,4373	0,4521	0,0128	2,83
0,0607	0,4293	0,4305	0,4316	0,4305	0,0012	0,27
0,0320	0,1726	0,1713	0,1703	0,1714	0,0012	0,67
0,0430	0,2460	0,2448	0,2435	0,2448	0,0013	0,51
0,0410	0,2326	0,2313	0,2309	0,2316	0,0009	0,38
0,0858	0,6715	0,6690	0,6675	0,6693	0,0020	0,30
0,0755	0,6679	0,6649	0,6631	0,6653	0,0024	0,36
0,0708	0,6550	0,6527	0,6505	0,6527	0,0023	0,34
0,0945	0,7109	0,7082	0,7066	0,7086	0,0022	0,31
0,1068	0,7111	0,7083	0,7061	0,7085	0,0025	0,35
0,0927	0,7313	0,7305	0,7267	0,7295	0,0025	0,34

**Anexo C: Distribuição do resíduo para o pinhão-mansó, modelos de Henderson, Chung-Pfost, Kuhn, Iglesias e Chirifi, Caurie e Benedetti.**



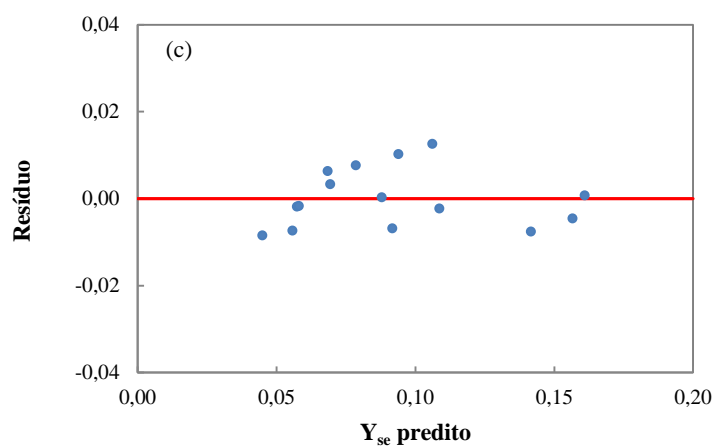
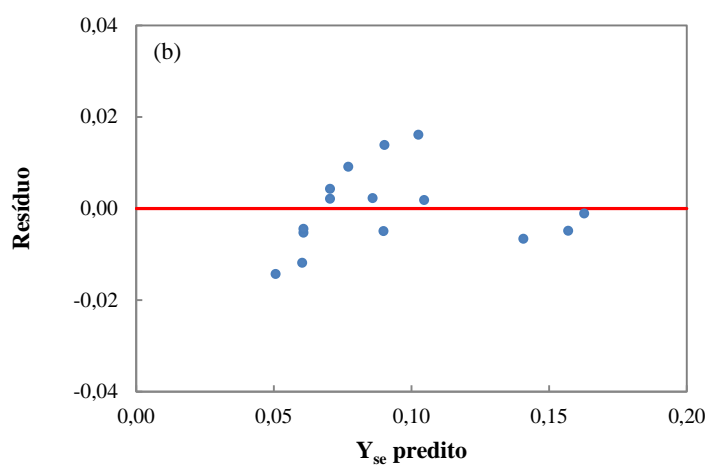
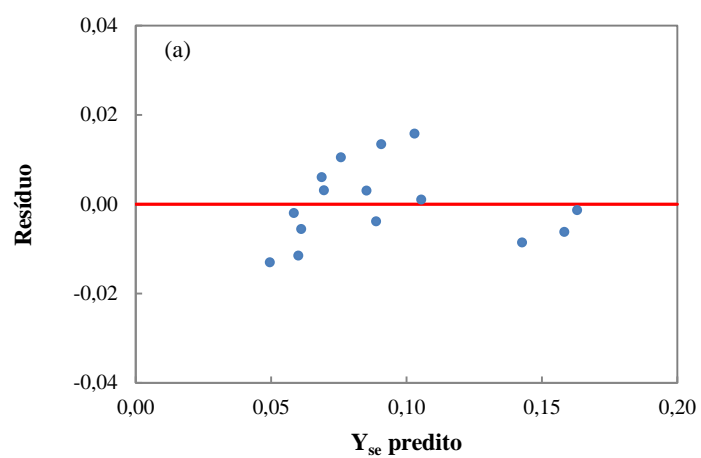
**Anexo D: Valores de umidade de equilíbrio experimentais e preditos pelos modelos de Henderson, Kuhn, Chung-Pfost, Caurie e Benedetti, para a isoterma das sementes do pinhão-manso.**



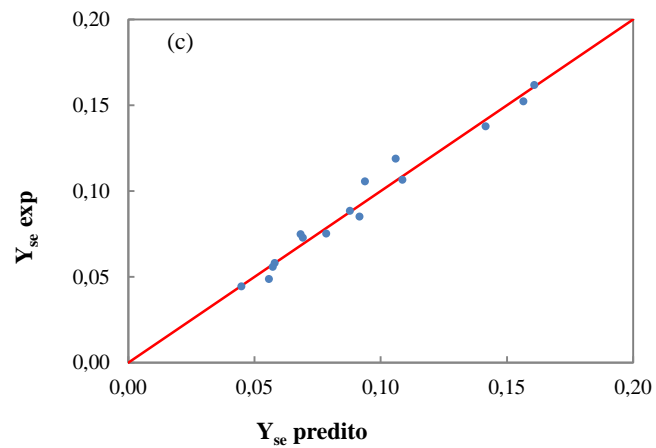
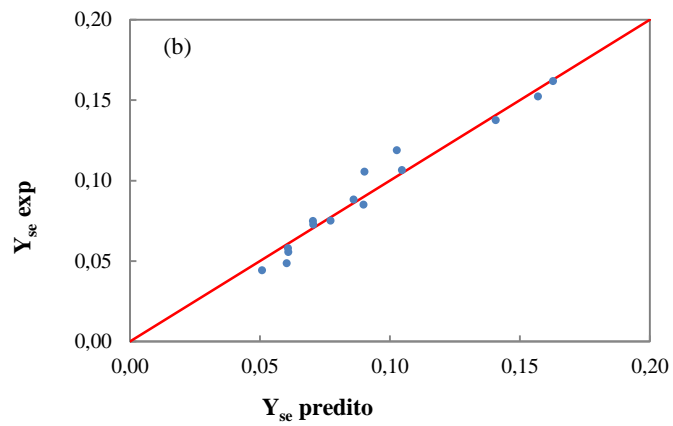
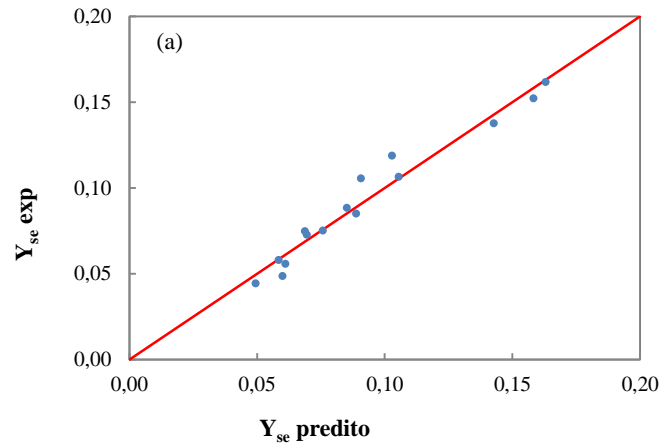
**Anexo E: Dados obtidos através dos experimentos realizados pelo banho térmico.**

Y <sub>se1</sub>	Y <sub>se2</sub>	Y <sub>se3</sub>	Y <sub>se4</sub>	Y <sub>se5</sub>	Y <sub>se6</sub>	Y <sub>se7</sub>	Y <sub>se8</sub>	Y <sub>se9</sub>	Y <sub>sem</sub>	DP	CV (%)
-	-	-	0,1009	0,1010	0,1106	0,1083	0,1069	0,1112	0,1065	0,0046	4,28
0,0581	0,0645	0,0558	0,0564	0,0523	0,0556	0,0556	0,0530	0,0485	0,0555	0,0044	7,90
-	-	-	0,0823	0,0862	0,0902	0,0953	0,1000	0,0968	0,0918	0,0068	7,38
0,0890	0,0829	0,0779	0,0899	0,0930	0,0849	0,0934	0,0879	0,0952	0,0882	0,0056	6,25
0,1562	-	0,1700	0,1566	0,1419	0,1679	0,1760	0,1773	0,1477	0,1617	0,0131	8,10
0,0752	0,0696	0,0696	0,0625	0,0676	0,0735	0,0762	0,0768	0,0828	0,0726	0,0060	8,23
0,1249	-	0,1143	0,1275	0,1153	0,1101	0,1204	-	0,1183	0,1187	0,0061	5,12
0,0556	-	-	0,0535	0,0436	0,0449	0,0476	0,0480	0,0460	0,0485	0,0045	9,25
0,0676	0,0630	0,0628	0,0607	0,0747	0,0598	0,0703	-	-	0,0656	0,0055	8,36
0,0899	0,0930	0,0849	0,0684	0,0881	0,0918	0,0823	0,0845	0,0816	0,0849	0,0074	8,70
0,1566	0,1419	0,1679	0,1468	-	0,1517	0,1535	0,1611	0,1371	0,1521	0,0101	6,62
-	0,0676	0,0735	-	0,0649	0,0821	-	0,0800	0,0805	0,0748	0,0097	9,21
0,1204	0,1150	0,0958	0,1013	0,0941	0,1108	0,1076	0,0937	0,1108	0,1055	0,0097	9,21
0,0456	0,0466	0,0451	0,0419	0,0422	0,0446	0,0449	0,0434	0,0438	0,0442	0,0015	3,47
-	-	-	0,0797	0,0780	0,0781	0,0874	0,0878	0,0855	0,0827	0,0046	5,59
0,0720	0,0715	0,0726	0,0754	0,0714	0,0747	0,0800	0,0801	0,0770	0,0750	0,0035	4,61
0,1352	0,1282	0,1444	0,1324	0,1387	0,1448	0,1367	0,1495	0,1274	0,1375	0,0076	5,56
0,0540	0,0530	0,0557	0,0561	0,0572	0,0658	0,0608	0,0606	-	0,0579	0,0042	7,33

**Anexo F: Distribuição do resíduo para o pinhão-mansão, modelos de Smith (a), Oswin (b) e Chung-Pfost (c).**



**Anexo G: Dados de equilíbrio de sorção experimentais e preditos pelos modelos de Smith (a), Oswin (b) e Chung-Pfost (c), para a isoterma das sementes do pinhão-mansó.**



**Anexo H: Dados experimentais realizados a  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 397\text{ cm/min}$ ,  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 794\text{ cm/min}$  e  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 1190\text{ cm/min}$ .**

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,9075	0,8860	0,8966	0,8967	0,0108	1,20
30	0,8447	0,8127	0,8221	0,8265	0,0165	1,99
45	0,7853	0,7536	0,7615	0,7668	0,0165	2,15
60	0,7258	0,6945	0,7002	0,7069	0,0167	2,36
90	0,6292	0,5938	0,5994	0,6075	0,0190	3,13
120	0,5515	0,5189	0,5118	0,5274	0,0212	4,02
180	0,4384	0,4140	0,4051	0,4192	0,0172	4,11
240	0,3665	0,3441	0,3385	0,3497	0,0148	4,24
300	0,3145	0,2925	0,2891	0,2987	0,0138	4,62
360	0,2724	0,2500	0,2470	0,2565	0,0139	5,41

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,8169	0,8927	0,8598	0,8564	0,0380	4,44
30	0,7627	0,8207	0,7709	0,7848	0,0314	4,00
45	0,6996	0,7430	0,6859	0,7095	0,0298	4,20
60	0,6569	0,6878	0,6358	0,6602	0,0261	3,96
90	0,5654	0,5774	0,5512	0,5647	0,0131	2,32
120	0,5160	0,5173	0,5121	0,5152	0,0027	0,53
180	0,4223	0,4330	0,4441	0,4331	0,0109	2,52
240	0,3547	0,3685	0,3846	0,3693	0,0150	4,06
300	0,2983	0,3124	0,3315	0,3141	0,0167	5,31
360	0,2534	0,2647	0,2869	0,2683	0,0170	6,35

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,9060	0,9101	0,8915	0,9025	0,0098	1,09
30	0,8439	0,8437	0,8183	0,8353	0,0147	1,76
45	0,7680	0,7777	0,7414	0,7624	0,0188	2,47
60	0,7134	0,7254	0,6829	0,7072	0,0219	3,10
90	0,6311	0,6477	0,6022	0,6270	0,0230	3,68
120	0,5663	0,5837	0,5399	0,5633	0,0221	3,92
180	0,5058	0,5100	0,4785	0,4981	0,0171	3,43
240	0,4617	0,4601	0,4290	0,4503	0,0185	4,10
300	0,4193	0,4157	0,3809	0,4053	0,0212	5,23
360	0,3832	0,3771	0,3417	0,3673	0,0224	6,10



**Anexo I: Dados experimentais realizados a  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 397\text{ cm/min}$ ,  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 794\text{ cm/min}$  e  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v_g = 1190\text{ cm/min}$ .**

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,9214	0,9268	0,9066	0,9183	0,0105	1,14
30	0,8605	0,8497	0,8493	0,8531	0,0063	0,74
45	0,8198	0,8013	0,8118	0,8110	0,0093	1,14
60	0,7628	0,7322	0,7573	0,7508	0,0163	2,17
90	0,6816	0,6376	0,6768	0,6653	0,0242	3,63
120	0,6154	0,5698	0,6114	0,5989	0,0253	4,22
180	0,5027	0,4644	0,5016	0,4896	0,0218	4,46
240	0,4326	0,3966	0,4266	0,4186	0,0193	4,61
300	0,3691	0,3335	0,3598	0,3541	0,0185	5,21
360	0,3193	0,2865	0,3073	0,3044	0,0166	5,45

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,7750	0,8698	0,8466	0,8305	0,0494	5,95
30	0,6926	0,7550	0,7050	0,7175	0,0330	4,60
45	0,6141	0,6630	0,6127	0,6299	0,0287	4,55
60	0,5512	0,5858	0,5493	0,5621	0,0205	3,65
90	0,4664	0,4982	0,4804	0,4817	0,0160	3,31
120	0,4060	0,4349	0,4311	0,4240	0,0157	3,70
180	0,3180	0,3496	0,3521	0,3399	0,0190	5,59
240	0,2520	0,2826	0,2824	0,2724	0,0176	6,47
300	0,2093	0,2370	0,2347	0,2270	0,0154	6,78
360	0,1609	0,1870	0,1823	0,1767	0,0139	7,87

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,8749	0,8915	0,8587	0,8750	0,0164	1,87
30	0,7489	0,7858	0,7217	0,7521	0,0322	4,28
45	0,6362	0,6911	0,6113	0,6462	0,0408	6,31
60	0,5359	0,6071	0,5263	0,5564	0,0442	7,94
90	0,4332	0,5087	0,4328	0,4582	0,0437	9,54
120	0,3685	0,4342	0,3688	0,3905	0,0378	9,69
180	0,2873	0,3488	0,2915	0,3092	0,0344	11,12
240	0,2268	0,2779	0,2304	0,2450	0,0285	11,65
300	0,1870	0,2295	0,1889	0,2018	0,0240	11,88
360	0,1464	0,1824	0,1502	0,1597	0,0198	12,38

**Anexo J: Dados experimentais realizados a T = 50 °C e vg = 397 cm/min, T = 50 °C e vg = 794 cm/min e T = 50 °C e vg = 1190 cm/min.**

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,9071	0,9055	0,8833	0,8987	0,0133	1,48
30	0,8397	0,8383	0,8071	0,8283	0,0184	2,22
45	0,7789	0,7717	0,7393	0,7633	0,0211	2,76
60	0,7301	0,7196	0,6897	0,7132	0,0209	2,94
90	0,6172	0,6055	0,5776	0,6001	0,0203	3,39
120	0,5484	0,5389	0,5092	0,5321	0,0204	3,84
180	0,4522	0,4336	0,4043	0,4300	0,0242	5,62
240	0,3473	0,3435	0,3130	0,3346	0,0188	5,62
300	0,2858	0,2813	0,2537	0,2736	0,0174	6,36
360	0,2417	0,2331	0,2055	0,2268	0,0190	8,36

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,8275	0,8084	0,7324	0,7894	0,0503	6,37
30	0,7244	0,6920	0,5862	0,6675	0,0723	10,83
45	0,6313	0,6007	0,4968	0,5763	0,0705	12,24
60	0,5529	0,5291	0,4480	0,5100	0,0550	10,78
90	0,4483	0,4439	0,3940	0,4288	0,0301	7,03
120	0,3846	0,3915	0,3476	0,3746	0,0236	6,30
180	0,2984	0,3119	0,2698	0,2934	0,0215	7,31
240	0,2226	0,2378	0,1967	0,2190	0,0208	9,48
300	0,1790	0,1959	0,1561	0,1770	0,0200	11,29
360	0,1348	0,1561	0,1213	0,1374	0,0176	12,78

t(min)	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>1</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>2</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(Y/Y <sub>0</sub> ) <sub>m</sub>	DP	CV (%)
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,00
15	0,8145	0,7942	0,7581	0,7890	0,0286	3,62
30	0,6614	0,6185	0,5660	0,6153	0,0478	7,76
45	0,5607	0,5055	0,4801	0,5154	0,0412	8,00
60	0,5006	0,4520	0,4416	0,4647	0,0315	6,78
90	0,4429	0,4056	0,4026	0,4170	0,0225	5,39
120	0,3970	0,3608	0,3589	0,3722	0,0215	5,76
180	0,3175	0,2778	0,2796	0,2916	0,0224	7,68
240	0,2592	0,2194	0,2237	0,2341	0,0218	9,33
300	0,2062	0,1649	0,1725	0,1812	0,0220	12,14
360	0,1738	0,1310	0,1420	0,1489	0,0222	14,93

**Anexo K: Resultados dos ajustes ao modelo de Overhults, Page e Page modificado.**

T (°C)	vg (cm/min)	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0055	0,8364	0,9991	1,84
	794	0,0056	0,6937	0,9989	1,52
	1190	0,0038	0,6705	0,9927	2,91
40	397	0,0044	0,8520	0,9995	0,81
	794	0,0093	0,7355	0,9980	5,64
	1190	0,0097	0,8434	0,9959	6,13
50	397	0,0059	0,8889	0,9994	1,29
	794	0,0112	0,7142	0,9979	8,33
	1190	0,0125	0,6409	0,9906	10,08

T (°C)	vg (cm/min)	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0129	0,8364	0,9991	1,84
	794	0,0272	0,6937	0,9989	1,52
	1190	0,0238	0,6705	0,9927	2,91
40	397	0,0097	0,8520	0,9995	0,81
	794	0,0321	0,7355	0,9980	5,64
	1190	0,0201	0,8434	0,9959	6,13
50	397	0,0104	0,8889	0,9994	1,29
	794	0,0405	0,7142	0,9979	8,33
	1190	0,0602	0,6409	0,9906	10,08

T (°C)	vg (cm/min)	a	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	1,0057	0,0135	0,8279	0,9991	1,78
	794	1,0037	0,0280	0,6895	0,9989	1,53
	1190	1,0160	0,0270	0,6506	0,9932	2,87
40	397	1,0033	0,0101	0,8460	0,9996	0,78
	794	1,0037	0,0328	0,7319	0,9980	5,68
	1190	1,0160	0,0222	0,8264	0,9962	6,19
50	397	0,9986	0,0103	0,8911	0,9994	1,28
	794	1,0008	0,0407	0,7134	0,9979	8,35
	1190	1,0081	0,0622	0,6354	0,9907	10,24

**Anexo L: Resultados dos ajustes aos modelos de Lewis, Henderson e Pabis, Wang e Singh e logarítmico.**

T (°C)	vg (cm/min)	k	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0057	0,9851	8,02
	794	0,0060	0,9330	14,82
	1190	0,0044	0,9057	12,02
40	397	0,0046	0,9879	5,38
	794	0,0000	0,9619	20,89
	1190	0,0099	0,9864	16,71
50	397	0,0060	0,9938	5,68
	794	0,0115	0,9588	25,87
	1190	0,0129	0,9220	34,84

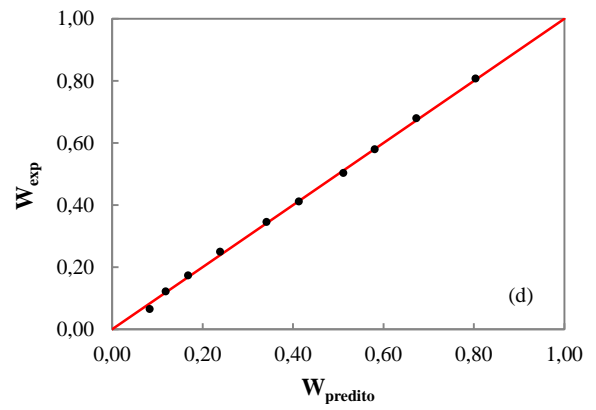
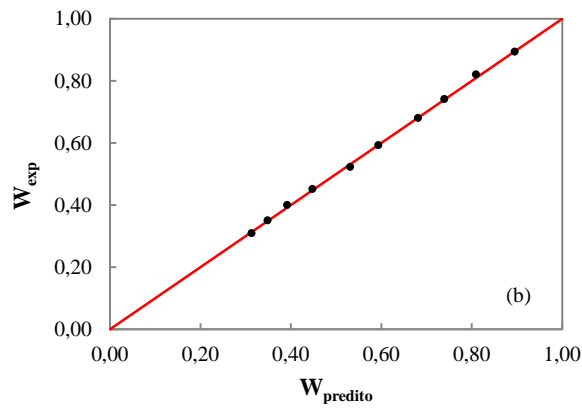
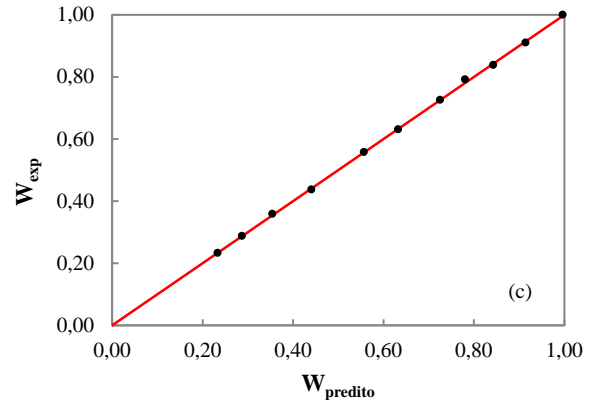
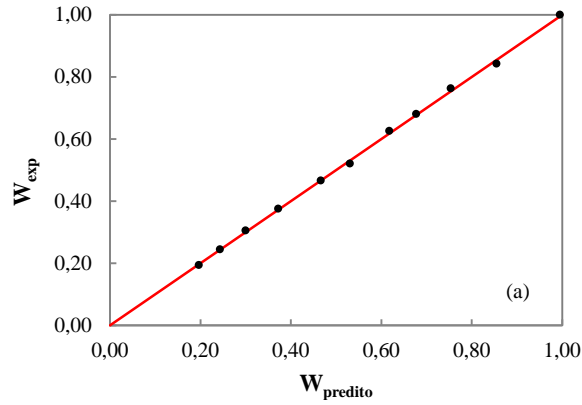
T (°C)	vg (cm/min)	a	k	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,9567	0,0053	0,9914	5,80
	794	0,9049	0,0050	0,9672	8,86
	1190	0,9128	0,0037	0,9479	8,41
40	397	0,9632	0,0043	0,9938	3,65
	794	0,9177	0,0084	0,9762	14,16
	1190	0,9667	0,0094	0,9884	14,41
50	397	0,9683	0,0057	0,9968	3,55
	794	0,9109	0,0099	0,9733	18,08
	1190	0,8913	0,0106	0,9423	26,40

T (°C)	vg (cm/min)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	-0,0053	0,0000	0,9836	8,15
	794	-0,0056	0,0000	0,9334	13,65
	1190	-0,0048	0,0000	0,9562	8,35
40	397	-0,0044	0,0000	0,9891	5,05
	794	-0,0070	0,0000	0,8967	35,51
	1190	-0,0072	0,0000	0,9353	38,63
50	397	-0,0053	0,0000	0,9840	9,21
	794	-0,0076	0,0000	0,8571	54,41
	1190	-0,0079	0,0000	0,7716	58,04

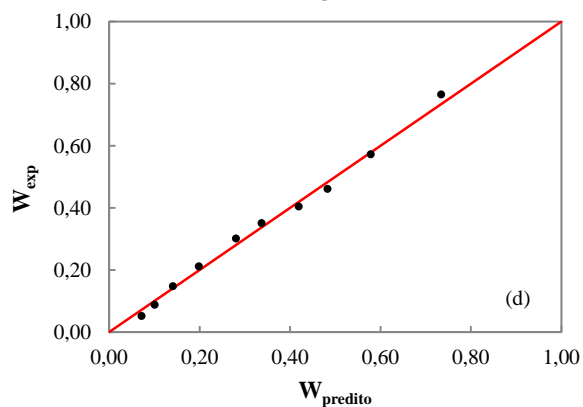
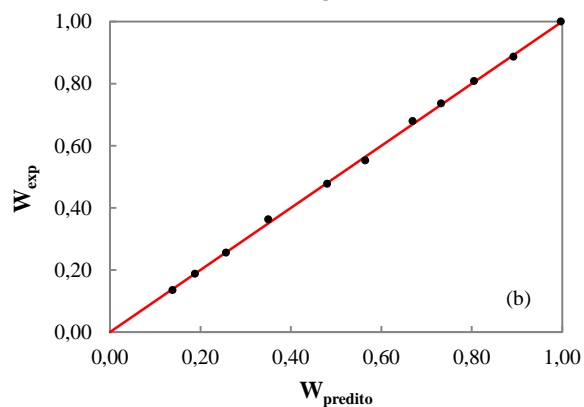
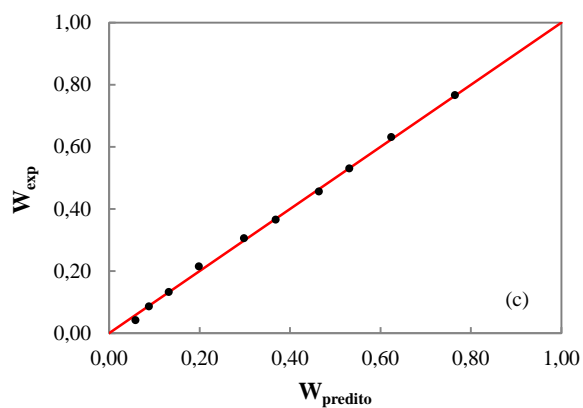
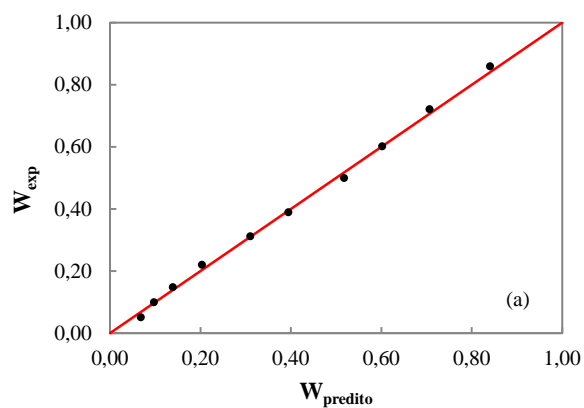
T (°C)	vg (cm/min)	a	k	c	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,8517	0,0075	0,1354	0,9993	1,41
	794	0,7604	0,0094	0,2017	0,9916	4,83
	1190	0,6758	0,0097	0,3126	0,9966	2,12
40	397	0,8388	0,0060	0,1479	0,9989	1,45
	794	0,8572	0,0117	0,1011	0,9887	12,90
	1190	0,9206	0,0118	0,0739	0,9956	10,78
50	397	0,9159	0,0067	0,0661	0,9984	2,38
	794	0,8638	0,0133	0,0846	0,9849	19,61
	1190	0,8387	0,0169	0,1180	0,9721	24,84

**Anexo M: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à:**

**(a)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 794\text{ cm/min}$ , (b)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 1190\text{ cm/min}$ , (c)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 397\text{ cm/min}$ , (d)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 794\text{ cm/min}$ .**



**Anexo N: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a)  $T = 40$  °C e  $v = 1190$  cm/min, (b)  $T = 50$  °C e  $v = 397$  cm/min, (c)  $T = 50$  °C e  $v = 794$  cm/min e (d)  $T = 50$  °C e  $v = 1190$  cm/min.**



**Anexo O: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Overhults, Page e Page modificado.**

T (°C)	vg (cm/min)	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0054	0,8330	0,9990	1,87
	794	0,0055	0,6914	0,9988	1,49
	1190	0,0037	0,6689	0,9926	2,90
40	397	0,0043	0,8508	0,9995	0,82
	794	0,0092	0,7320	0,9980	5,32
	1190	0,0097	0,8402	0,9958	5,92
50	397	0,0060	0,8939	0,9994	1,43
	794	0,0114	0,7201	0,9978	10,00
	1190	0,0127	0,6473	0,9906	11,39

T (°C)	vg (cm/min)	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0129	0,8330	0,9990	1,87
	794	0,0273	0,6914	0,9988	1,49
	1190	0,0238	0,6689	0,9926	2,90
40	397	0,0098	0,8508	0,9995	0,82
	794	0,0324	0,7320	0,9980	5,32
	1190	0,0203	0,8402	0,9958	5,92
50	397	0,0103	0,8939	0,9994	1,43
	794	0,0400	0,7201	0,9978	10,00
	1190	0,0593	0,6473	0,9906	11,39

T (°C)	vg (cm/min)	a	k	n	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	1,0060	0,0137	0,8241	0,9990	1,80
	794	1,0038	0,0281	0,6870	0,9989	1,50
	1190	1,0160	0,0270	0,6491	0,9932	2,86
40	397	1,0034	0,0101	0,8447	0,9996	0,79
	794	1,0040	0,0331	0,7282	0,9980	5,36
	1190	1,0162	0,0224	0,8229	0,9961	5,98
50	397	0,9981	0,0101	0,8970	0,9994	1,42
	794	1,0004	0,0400	0,7197	0,9978	10,01
	1190	1,0079	0,0613	0,6420	0,9907	11,55

**Anexo P: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Lewis, Henderson e Pabis, Wang e Singh e logarítmico.**

T (°C)	vg (cm/min)	k	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,0056	0,9843	8,06
	794	0,0059	0,9314	14,77
	1190	0,0044	0,9044	11,99
40	397	0,0045	0,9877	5,40
	794	0,0000	0,9605	20,96
	1190	0,0099	0,9858	16,88
50	397	0,0061	0,9943	5,46
	794	0,0117	0,9612	25,61
	1190	0,0132	0,9265	34,95

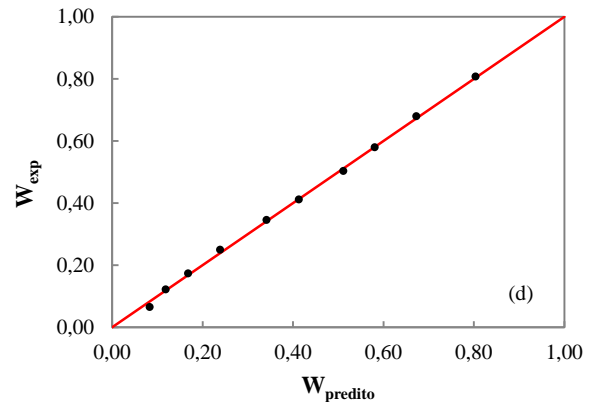
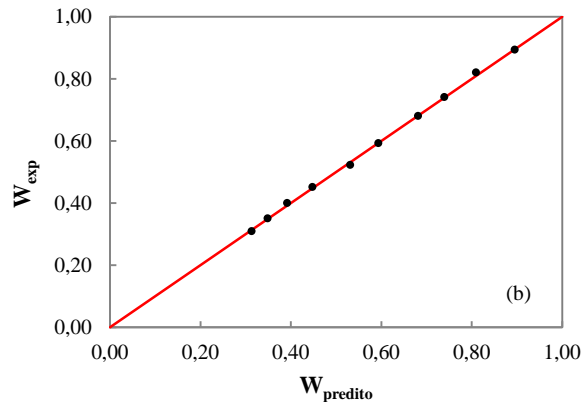
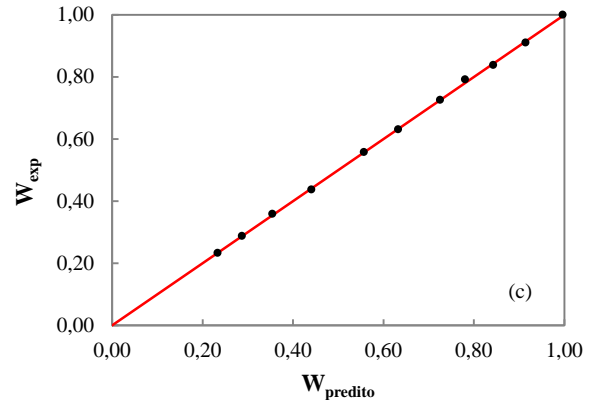
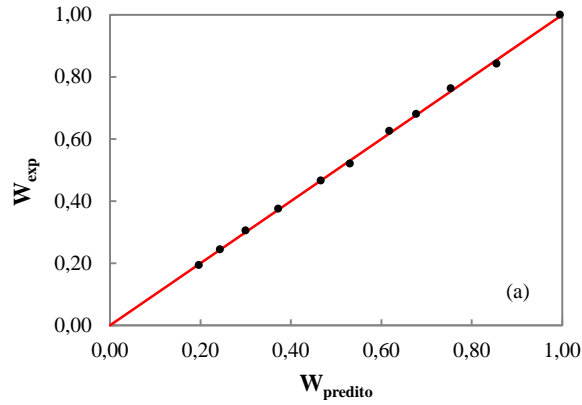
T (°C)	vg (cm/min)	a	k	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,9559	0,0052	0,9909	5,84
	794	0,9044	0,0050	0,9666	8,81
	1190	0,9126	0,0037	0,9474	8,37
40	397	0,9630	0,0043	0,9937	3,67
	794	0,9164	0,0082	0,9754	14,20
	1190	0,9657	0,0094	0,9879	14,57
50	397	0,9694	0,0058	0,9970	3,38
	794	0,9132	0,0101	0,9747	17,68
	1190	0,8949	0,0109	0,9450	26,72

T (°C)	vg (cm/min)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	-0,0052	0,0000	0,9836	8,00
	794	-0,0056	0,0000	0,9334	13,46
	1190	-0,0048	0,0000	0,9562	8,27
40	397	-0,0044	0,0000	0,9891	5,02
	794	-0,0070	0,0000	0,8967	34,31
	1190	-0,0072	0,0000	0,9353	37,48
50	397	-0,0053	0,0000	0,9840	9,49
	794	-0,0077	0,0000	0,8571	59,62
	1190	-0,0080	0,0000	0,7716	62,74

T (°C)	vg (cm/min)	a	k	c	R <sup>2</sup>	DV <sub>m</sub> (%)
30	397	0,8472	0,0075	0,1400	0,9993	1,38
	794	0,7569	0,0094	0,2054	0,9916	4,76
	1190	0,6729	0,0097	0,3156	0,9966	2,10
40	397	0,8369	0,0060	0,1499	0,9989	1,44
	794	0,8537	0,0117	0,1047	0,9887	12,41
	1190	0,9182	0,0118	0,0763	0,9956	10,41
50	397	0,9222	0,0067	0,0596	0,9984	2,45
	794	0,8690	0,0133	0,0791	0,9849	21,75
	1190	0,8444	0,0169	0,1120	0,9721	27,17



**Anexo Q: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 794\text{ cm/min}$ , (b)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 1190\text{ cm/min}$ , (c)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 397\text{ cm/min}$ , (d)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 794\text{ cm/min}$ .**



**Anexo R: Gráficos dos valores de umidade de adimensional experimentais versus preditos pelo modelo de dois termos exponenciais, para os experimentos à: (a)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 1190\text{ cm/min}$ , (b)  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 397\text{ cm/min}$ , (c)  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 794\text{ cm/min}$  e (d)  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $v = 1190\text{ cm/min}$ .**

