



**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEMENTES *Vigna unguiculata* (L.)
WalpAPÓS PROCESSO DE SECAGEM EM LEITO DE JORRO**

Lorena Gomes Corumbá

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: **Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria**
Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa

Belém– PA
Março/2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Instituto de Tecnologia/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos
Naturais da Amazônia

Corumbá, Lorena Gomes, 1983-

Avaliação da qualidade de sementes de *Vigna unguiculata* (L.) Walp após processo de secagem em leito de jorro / Lorena Gomes Corumbá. - 2015.

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria;

Coorientadora: Cristiane Maria Leal Costa.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2015.

1. Feijão-de-corda- Fisiologia. 2. Secagem.
3. Planejamento experimental. I. Título.

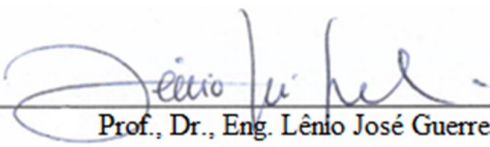
CDD 22. ed. 635.652

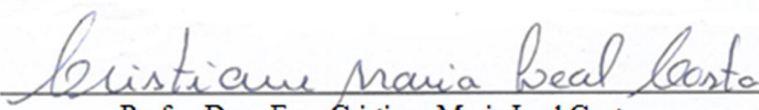
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEMENTES *Vigna unguiculata* (L.) Walp
APÓS PROCESSO DE SECAGEM EM LEITO DE JORRO


Lorena Gomes Corumbá

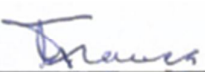
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.


Aprovada por:


Prof., Dr., Eng. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ/UFPA-Orientador)


Profa., Dra., Eng. Cristiane Maria Leal Costa
(FEQ/UFPA- Co-Orientadora)


Profa., Dra., Eng. Virginia Aparecida da Silva Moris
(UFSCar – Membro Externo)


Prof., Dr., Eng. Luiz Ferreira de França
(FEA/UFPA – Membro Externo)


Prof., Dr., Eng. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues
(FEA/UFPA – Membro Externo)

Belém - PA

Março/2015

DEDICATÓRIA

*Ao meu Marido e grande
incentivador Francisco Cacela Filho
e aos meus filhos Lucas e Pedro
razões de minha existência.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em sua infinita misericórdia, me permitiu chegar até aqui com tantas bênçãos concedidas.

À minha vizinha Maria Tereza Rosa de Lima Gomes pelo amor, dedicação e orações.

Ao meu esposo Francisco Cacula Filho e ao meu pequeno Lucas, pela compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu Tio Antonino Gomes pelo constante incentivo no alcance dos meus objetivos.

Aos meus pais Francisco Félix de Souza e Adenizes Gomes de Souza, pelo amor, carinho e dedicação a minha família.

Aos meus orientadores, professores Lênio Faria e Cristiane Costa, por todo o conhecimento transferido, apoio, amizade e confiança a mim dedicados.

À minha querida irmã, amiga de toda vida, pelos conselhos e companheirismo.

Às amigas Elza Santana e Maria Valente pelo apoio nos experimentos iniciais e pelos bons momentos de descontração.

À Elisangela Andrade, pela amizade e pelas conversas estimulantes.

À Lidiane Nascimento, pela amizade e por todo o auxílio nos experimentos, que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

À professora Dênora Gomes de Araujo da Universidade Federal Rural da Amazônia por disponibilizar as instalações e equipamentos do Laboratório de Análise de Sementes necessários à execução dos ensaios fisiológicos das sementes e a sua aluna Adriane Fôro, por todo auxílio na realização dos experimentos.

Às amigas Érica de Sousa e Daniele Santana pelas palavras de incentivo.

À minha Tia Luizete Viégas pela companhia em momentos de tensão.

À Minha Sogra Maria Sueli Moda pelo apoio e dedicação aos meus filhos.

À Genilda Amaral, secretária do PRODERNA, por toda boa vontade e excelência nos serviços prestados.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/ITEC/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEMENTES *Vigna unguiculata* (L.) Walp APÓS PROCESSO DE SECAGEM EM LEITO DE JORRO

Orientador: Lênio José Guerreiro de Faria

Co-Orientadora: Cristiane Maria Leal Costa

Área de Concentração: Uso de Recursos Naturais

A variedade de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp.), conhecida como feijão manteiguinha, é nativa da região Amazônica, seu cultivo é realizado principalmente por pequenos produtores, onde predomina a agricultura familiar. A qualidade fisiológica das sementes de feijão manteiguinha, no que diz respeito ao poder germinativo e índice de velocidade de emergência, estão diretamente ligados ao teor de umidade nas sementes, por tanto, são necessários estudos que avaliem o comportamento das sementes deste tipo de feijão quanto ao seu potencial higroscópico e às condições de secagem. Com o intuito de contribuir para melhorias na produtividade agrícola de feijões-caupi, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a qualidade de sementes de feijões manteiguinha, após processo de secagem em leito de jorro convencional. Neste sentido, primeiramente foram definidas as características físicas, químicas e fisiológicas das sementes *in natura* seguindo para obtenção de suas isotermas de sorção de umidade nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C. Os parâmetros termodinâmicos de sorção, como calor isostérico, entropia e variação da energia livre de Gibbs, foram avaliados a partir do modelo de GAB e por meio das relações de Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz. A teoria de compensação entalpia-entropia foi adequadamente aplicada às isotermas indicando que o fenômeno de sorção de umidade nas sementes de feijão manteiguinha é controlado pela entalpia. Para dar seguimento ao processo de secagem foram definidas as condições de operação do leito de jorro por meio da análise dos parâmetros fluidodinâmicos (queda de pressão máxima, queda de pressão no jorro estável, queda de pressão no mínimo jorro e a velocidade de mínimo jorro). Na execução dos ensaios de secagem foi aplicada a técnica de planejamento de experimentos Box-Behnken e por meio de análise estatísticas dos dados experimentais foi possível avaliar influência das variáveis de entrada: Temperatura do ar (Tar), velocidade do ar (Uar) e tempo de secagem (t), sobre as respostas, razão de umidade (X_R), percentual de germinação (G) e índice de velocidade de emergência (IVE). O ponto ótimo do processo de secagem, estimado pela função desejabilidade global, foi obtido quando o leito de partículas operava na temperatura e velocidade do ar de secagem de 57°C e 0,934 m/s, respectivamente, por um período de 240 minutos. Nestas condições são obtidas sementes com umidade final 0,12 kg de água/kg de sólido seco, germinação de 82,53% e índice de velocidade de emergência de 14,73.

Palavras chave: Feijão caupi, secagem, planejamento de experimentos, Box-Behnken, função desejabilidade

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/ITEC/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

EVALUATION OF THE QUALITY OF SEEDS *Vigna unguiculata*(L.) Walp AFTER DRYING PROCESS IN SPOUTED BED

Advisors: Lênio José Guerreiro de Faria

Cristiane Maria Leal Costa

Research Area: Use of Natural Resources

The variety of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp.), known as manteiguinha beans, is native from Amazon region, the cultivation is mainly done by small producers dominated by family farms. The physiological quality of manteiguinha bean seeds, in concern to the germination and emergence rate index are directly connected to the moisture content of the seeds. Therefore, are required studies to evaluate the behavior of seeds such as beans their potential hygroscopic and drying conditions. In intention for contribute to improvements in agricultural productivity cowpea, the main objective of this study was to qualitative evaluate of manteiguinha beans seeds behind drying process in conventional spouted bed. In this context, it was first defined the physical, chemical and physiological characteristics of fresh seed according to obtain their moisture sorption isotherms at temperatures of 40, 55 and 70 °C. The thermodynamic parameters of sorption, as isosteric heat, and entropy change in Gibbs free energy were evaluated from the GAB model and through Clausius-Clapeyron and Gibbs-Helmholtz relations. The compensation theory enthalpy-entropy was properly applied to the isotherms indicating that the moisture sorption phenomenon in manteiguinha bean seeds is controlled by enthalpy. To carry on the drying process were defined operating conditions of the spouted bed through fluidodynamics parameters analysis (maximum pressure drop, pressure drop in stable spout, pressure drop in the minimum spouting and the minimum spouting velocity). In carry out of the drying tests were applied to experimental design technique Box-Behnken and through statistical analysis of the experimental data was possible to evaluate the influence of input variables: air temperature (T_{ar}), air velocity (U_{ar}) and time drying (t) on the responses, moisture ratio (X_R), germination percentage (G) and emergence speed index (ESI). The optimal point of the drying process, estimated by global desirability function obtained when the bed particles operated at temperature and drying air rate of 57 °C and 0.934 m / s, respectively, for a period of 240 minutes. These conditions are obtained seeds with final humidity 0,12 kg water/ kg dry solid, germination of 82.53% and 14.73 and emergence speed index.

Key words: Cowpea, drying, design of experiments, Box-Behnken, desirability function

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2.REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE FEIJÃO-CAUPI	4
2.1.1 Produção e mercado.....	5
2.1.2 Panorama do feijão-caupi no estado do Pará.....	6
2.1.3 Cultivar manteiguinha	7
2.2 ASPECTOS DE QUALIDADE DE SEMENTES	7
2.2.1 Qualidade das sementes	8
2.3 SECAGEM DAS SEMENTES	9
2.4 ASPECTOS GERAIS DE SECAGEM.....	11
2.4.1 Tipos de umidade presentes nos sólidos	12
2.4.2 Cinética de secagem	14
2.4.3 Modelos matemáticos aplicados a cinética de secagem.....	17
2.5 SECAGEM EM LEITO DE JORRO	18
2.5.1 Fluidodinâmica do leito de jorro	20
2.5.2 Classificação das partículas para o leito de jorro	24
2.5.3 Trabalhos de secagem em leito de jorro.....	25
2.6 ATIVIDADE DE ÁGUA E EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO.....	27
2.6.1 Isotermas de sorção.....	29
2.6.1.1 Modelos de Isotermas de Sorção	31
2.6.1.2 Propriedades termodinâmicas de sorção	35
2.6.2 Publicações sobre o comportamento higroscópico de sementes.	36
2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	40
2.7.1 Terminologia empregada em experimentação.....	40
2.7.2 Princípios básicos em planejamento de experimentos	41
2.7.3 Etapas de condução dos experimentos	42
2.7.4 Importância estatística no DOE	43
2.7.5 Planejamentos fatoriais.....	44
2.7.6 Planejamento Box-Behnken.....	46

2.7.7	Qualidade do modelo	48
2.7.8	Metodologia de superfície de resposta.....	48
2.8	FUNÇÃO DESEJABILIDADE.....	49
CAPÍTULO 3.MATERIAIS E MÉTODOS.....		51
3.1	MATÉRIA PRIMA	51
3.1.1	Identificação, procedência e preparo experimental.....	51
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS SEMENTES	52
3.3	PROPRIEDADES QUALITATIVAS DOS GRÃOS	56
3.3.1	Componentes físicos.....	56
3.3.2	Componentes fisiológicos	57
3.4	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL	58
3.5	COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA	59
3.5.1	Obtenção das isotermas de sorção.....	59
3.5.2	Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de sorção.....	60
3.5.3	Propriedades termodinâmicas de sorção.....	61
3.6	ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM LEITO DE JORRO.....	63
3.6.1	Estudo fluidodinâmico das sementes de feijão manteiguinha	65
3.7	CINÉTICA DE SECAGEM EM LEITO DE JORRO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA	68
3.8	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	69
3.8.1	Determinação dos níveis do experimento.....	69
3.8.2	Determinação das respostas.....	70
3.8.3	Análise das respostas.....	71
CAPÍTULO 4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		73
4.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICA, QUALITATIVA E CENTESIMAL DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA	73
4.1.1	Resultados da caracterização física das sementes <i>in natura</i>	73
4.1.2	Resultados da caracterização centesimal das sementes <i>in natura</i>	74
4.1.3	Resultado das propriedades qualitativas das sementes <i>in natura</i>	75
4.2	CLASSIFICAÇÃO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA SEGUNDO GELDART	76
4.3	DADOS DO COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA.....	77

4.3.1	Ajuste de modelos aos dados experimentais de sorção das sementes <i>in natura</i>	77
4.3.2	Isotermas de sorção das sementes de feijão manteiguinha <i>in natura</i>	80
4.3.3	Influência da temperatura nos processos de sorção.....	82
4.3.4	Avaliação das propriedades termodinâmicas de sorção	83
4.3.4.1	Resultados para o calor isostérico de sorção das sementes de feijão manteiguinha	83
4.3.4.2	Entropia diferencial de sorção	85
4.3.4.3	Energia livre de Gibbs e Teoria da compensação entalpia-entropia.....	86
4.4	RESULTADOS DO COMPORTAMENTO FLUIDODINÂMICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA	87
4.4.1	Comparação entre os dados fluidodinâmicos experimentais e os obtidos por correlações.....	89
4.4.2	Determinação da carga de operação.....	91
4.4.3	Determinação dos limites de velocidade do ar de secagem no leito de jorro... ..	92
4.5	AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CINÉTICA DE SECAGEM... ..	94
4.6	ANÁLISE DO PROCESSO DE SECAGEM MEDIANTE PLANEJAMENTO ESTATISTICAMENTE PLANEJADO	97
4.6.1	Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta X_R (razão de umidade).....	98
4.6.1.1	Estimativa dos efeitos e Análise de variância para X_R	98
4.6.1.2	Modelo proposto para X_R	101
4.6.1.3	Superfície de resposta e curvas de nível para X_R	103
4.6.2	Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta G (percentual de germinação)	105
4.6.2.1	Estimativa dos efeitos e análise de variância para G	105
4.6.2.2	Modelo proposto para G	107
4.6.2.3	Superfície de resposta e curvas de nível para G	109
4.6.3	Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta IVE (índice de velocidade de emergência).....	111
4.6.3.1	Estimativa dos efeitos e Análise de Variância para IVE	111
4.6.3.2	Modelo proposto para IVE	112

4.6.3.3 Superfície de resposta e curvas de nível para IVE.....	115
4.6.4 Desejabilidade global	117
CAPÍTULO 5.CONCLUSÕES E SUGESTÕES	120
5.1 CONCLUSÕES	120
5.2 SUGESTÕES.....	121
REFERÊNCIAS.....	123
APÊNDICE A	142
APÊNDICE B.....	152
APÊNDICE C	157
ANEXO A.....	159
ANEXO B.....	161

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Feijão-Caupi (<i>Vigna unguiculata</i> (L.) Walp).....	4
Figura 2.2 - Feijão Manteiguinha	7
Figura 2.3 – Tipos de água nos sólidos.....	13
Figura 2.4 - Teor de Umidade em Função do Tempo.....	14
Figura 2.5 - Taxa de secagem em função do tempo	15
Figura 2.6 - Taxa de secagem em função do teor de umidade	15
Figura 2.7- Leito de jorro com suas regiões características.	19
Figura 2.8 – Processo de Formação do Jorro	20
Figura 2.9 – Curva Característica do Jorro	21
Figura 2.10 – Classificação de <i>Geldart</i> para fluidização de partículas com ar	25
Figura 2.11 - Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos	29
Figura 2.12 – Tipos de Isotermas de Sorção	30
Figura 2.13 - Histerese no processo de sorção de umidade em biomateriais.....	31
Figura 2.14 - Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas	45
Figura 3.1 – Elipsóide tri axial e seus eixos principais.....	54
Figura 3.2 – Descrição do método Tambor Rotativo.....	55
Figura 3.3 - Configuração do leito de jorro convencional	63
Figura 3.4 – Sistema experimental com leito de jorro convencional.....	64
Figura 4.1–Ensaio de germinação e IVE após o 5º dia de germinação e emergência... 76	
Figura 4.2-Classificação das sementes de feijão manteiguinha, segundo Geldart (1973)	76
Figura 4.3 - isotermas de sorção a 40 °C para as sementes de feijão manteiguinha	81
Figura 4.4 - isotermas de sorção a 55°C para as sementes de feijão manteiguinha	81
Figura 4.5 - isotermas de sorção a 70°C para as sementes de feijão manteiguinha	81
Figura 4.6 – Efeito da temperatura na adsorção de sementes de feijão manteiguinha ...	82
Figura 4.7 – Efeito da temperatura na dessorção de sementes de feijão manteiguinha..	83
Figura 4.8 – Calor isostérico de sorção para as sementes de feijão manteiguinha.....	84
Figura 4.9 – Entropia diferencial de sorção para as sementes de feijão manteiguinha ..	86
Figura 4.10 – Relação linear entre os valores de entalpia e entropia diferencial	87
Figura 4.11 – (a) Curvas fluidodinâmicas para velocidades crescentes e (b) Curvas fluidodinâmicas para velocidades decrescentes	88

Figura 4.12 – Curva característica do leito de jorro para carga de 1800 g	91
Figura 4.13 – Estabelecimento do regime de jorro para carga de 1800 g.....	92
Figura 4.14 – Avaliação do comportamento fluidodinâmico em diferentes temperaturas para a carga de 1800 g.....	93
Figura 4.15 – Curvas de cinética de secagem de sementes de feijão manteiguinha.....	95
Figura 4.16 – Curvas de cinética de secagem de sementes de feijão manteiguinha ajustadas ao modelo de Midilli et al. (2002)Tabela 4.14–Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados de cinética	95
Figura 4.17 – Diagrama de Pareto para a resposta X_R	101
Figura 4.18 – Correlação entre osvalores observados e os valores preditos para X_R ...	103
Figura 4.19 - Distribuição dos resíduos para X_R	103
Figura 4.20- Superfície de resposta para X_R	104
Figura 4.21–Curva de nível para X_R	105
Figura 4.22–Diagrama de Pareto para a resposta G	107
Figura 4.23 – Correlação entre os valores observados e os preditos para G	108
Figura 4.24 - Distribuição dos resíduos para G	109
Figura 4.25- Superfície de resposta para G	110
Figura 4.26–Curva de nível para G	110
Figura 4.27–Diagrama de Pareto para a resposta IVE	112
Figura 4.28 – Correlação entre os valores observados e os preditos para a resposta IVE	114
Figura 4.29 - Distribuição dos resíduos para IVE	115
Figura 4.30- Superfície de resposta para IVE	116
Figura 4.31–Curva de nível para IVE	116
Figura 4.32– Diagrama da função deseabilidade para o processo de secagem das sementes de feijão manteiguinha	119
Figura A 1 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de dessorção a 40°C	144
Figura A 2 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 40°C.....	145
Figura A 3 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de dessorção a 55°C	146

Figura A 4 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 55°C.....	146
Figura A 5 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de dessorção a 70°C	147
Figura A 6 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 70°C.....	148
Figura A 7 - Isósteres de dessorção	150
Figura A 8 - Isósteres de adsorção.....	150
Figura B 1 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_1V_1	153
Figura B 2 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_1V_2	154
Figura B 3 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_2V_1	155
Figura B 4 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_2V_2	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Países Importadores de Feijão Caupi.....	5
Tabela 2.2 - Países Exportadores de Feijão Caupi	5
Tabela 2.3 - Dados do cultivo do caupi nos municípios do Nordeste Paraense, 2009.	6
Tabela 2.4 - Modelos de Secagem	18
Tabela 2.5 - Correlações para queda de pressão máxima (ΔP_M).....	23
Tabela 2.6 - Correlações para queda de pressão no jorro estável (ΔP_s).....	23
Tabela 2.7 - Correlações para queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms})	24
Tabela 2.8 - Correlações para velocidade no mínimo jorro (U_{ms}).....	24
Tabela 2.9 - Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes	37
Tabela 2.10 - Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^3	46
Tabela 2.11 -Matriz de planejamento Box-Behnken	47
Tabela 3.1 - Classificação da escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso	56
Tabela 3.2–Modelos de Isotermas de Sorção	61
Tabela 3.3 - Correlações utilizadas para queda de pressão máxima.....	66
Tabela 3.4 - Correlações utilizadas para queda de pressão no mínimo jorro.....	66
Tabela 3.5–Correlações utilizadas para queda de pressão no jorro estável	67
Tabela 3.6–Correlações utilizadas para velocidade no mínimo jorro.....	67
Tabela 3.7–Modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de secagem.....	69
Tabela 3.8 - Valores codificados e originais para as variáveis de entrada.....	70
Tabela 3.9 - Matriz de Planejamento	71
Tabela 4.1 - Caracterização física das sementes de feijão manteiguinha <i>in natura</i>	74
Tabela 4.2 - Resultados da composição centesimal das sementes de feijão manteiguinha.	74
Tabela 4.3 – Resultados das propriedades qualitativas das sementes de feijão manteiguinha	75
Tabela 4.4 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de feijão manteiguinha, obtidos por adsorção	77
Tabela 4.5 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de feijão manteiguinha, obtidos por dessorção.....	78

Tabela 4.6 - Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostérico integral de sorção de sementes de feijão manteiguinha	85
Tabela 4.7 - Modelos matemáticos para a descrição das entropias diferenciais de sorção de sementes de feijão manteiguinha	85
Tabela 4.8 – Dados de ΔG e T_B obtidos pela relação entalpia-entropia para sementes de feijão manteiguinha.....	87
Tabela 4.9 – Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente	89
Tabela 4.10 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_M	90
Tabela 4.11 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_s	90
Tabela 4.12 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_{mj}	90
Tabela 4.13 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de U_{ms}	90
Tabela 4.14–Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados de cinética	96
Tabela 4.15 - Matriz de experimento	97
Tabela 4.16 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para X_R	99
Tabela 4.17–Análise de variância para a resposta X_R	100
Tabela 4.18 – Análise de variância do modelo reduzido proposto para X_R	102
Tabela 4.19 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para G	106
Tabela 4.20 – Análise de variância para a resposta G	106
Tabela 4.21 – Análise de variância do modelo reduzido proposto para G	107
Tabela 4.22 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para IVE	111
Tabela 4.23 – Análise de variância para a resposta IVE.....	112
Tabela 4.24 – Análise de variância para a variável IVE modificada.....	114
Tabela 4.25 – Limites estabelecidos para as desejabilidades individuais.....	118
Tabela A 1 - Dados experimentais de dessorção.....	143
Tabela A 2 - Dados experimentais de adsorção	143
Tabela A 3 - Dados termodinâmicos de dessorção.....	151
Tabela A 4 - Dados termodinâmicos de adsorção	151
Tabela C 1 – Valores observados e transformados pelo método Box-Cox para a resposta IVE.....	158
Tabela C 2 – Coeficientes de regressão para a variável IVE modificada	158
Tabela AB 1 - Limites unilaterais da distribuição F ao nível de 5% de probabilidade	162

LISTA DE SÍMBOLOS

a_w	Atividade de água (adimensional)
Ar	Número de Arquimedes = $\frac{d_p^3(\rho_p - \rho_f)g\rho_f}{\mu_f^2}$ (adimensional)
d_1	Comprimento da semente de feijão manteiguinha (m)
d_2	Espessura da semente de feijão manteiguinha (m)
d_3	Largura da semente de feijão manteiguinha (m)
d_i	Diâmetro médio dos <i>mesh</i> das peneiras (m)
$d_j, d_{j1}, d_{j2}, d_{j3}$	Desejabilidades individuais
df	Graus de liberdade (adimensional)
d_p	Diâmetro da partícula (m)
$\overline{d_p}$	Diâmetro equivalente de Salter (m)
D_{MR}	Desvio médio relativo (%)
D	Desejabilidade global (adimensional)
D_0	Diâmetro do fundo do leito cônico (m)
D_c	Diâmetro da coluna (m)
D_R	Desvio relativo (m)
e	Erro padrão da estimativa (adimensional)
f	Taxa de secagem característica (adimensional)
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
G	Percentual de germinação (%)
H	Altura do leito de partículas no leito (m)
IVE	Índice de velocidade de emergência (adimensional)
IVE(λ)	Índice de velocidade de emergência transformado (adimensional)
$m_{(pf)}$	Massa do picnômetro contendo a amostra e etanol (kg)
$m_{(pi)}$	Massa do picnômetro contendo a amostra (kg)
m	Massa da amostra de sementes (kg)
m(t)	Massa das sementes em função do tempo de secagem (kg)
m_{ss}	Massa de sólido seco (kg)
M_g	Média geométrica.
N	Número de experimentos (adimensional)
p	Probabilidade de significância (adimensional)
P_1	Pressão estática (cmH ₂ O)
P_{BL}	Pressão barométrica local (mmHg)
Q_{st}	Calor integral (kJ/mol)

q_{st}	Calor isostérico (kJ/mol)
Q_m	Vazão mássica (kg/min)
Re_{ms}	Reynolds de mínimo jorro = $\frac{(U_{jm})\rho_f g d_p}{\nu_f}$ (adimensional)
R	Resíduo (adimensional)
R	Constante universal dos gases (J/molK)
R^2	Coefficiente de determinação (adimensional)
S_d	Entropia diferencial de sorção (kJ/molK)
T_{hm}	Média harmônica das temperaturas (K)
T_B	Temperatura isocinética (K)
t	Tempo de secagem (min)
T	Temperatura (°C)
T_{ab}	Temperatura absoluta (K)
T_{ar}	Temperatura do ar de secagem (°C)
U_{ms}	Velocidade de mínimo jorro (m/s)
U_{ar}	Velocidade do ar de secagem (m/s)
UR	Teor de umidade relativa (%)
V_{pic}	Volume do picnômetro (m ³)
$V_{proveta}$	Volume da proveta (m ³)
W	Taxa de secagem em base seca (kg/hm ³)
W_{cr}	Taxa de secagem de do material no ponto crítico (kg/hm ³)
W_i	Taxa inicial de secagem de do material (kg/hm ³)
W_p	Taxa de secagem do material no ponto de interesse (kg/hm ³)
X_1, X_2, X_3	Variáveis de entrada codificadas
X_{bs}	Teor de umidade em base seca (kg de água/ kg sólido seco)
X_{bu}	Teor de umidade em base úmida (%)
X_{cr}	Teor de umidade crítica (kg de água/ kg sólido seco)
X_{eq}	Teor de umidade de equilíbrio(kg de água/ kg sólido seco)
X_i	Teor de imidade inicial do material(kg de água/ kg sólido seco)
X_m	Teor de umidade equivalente para uma monocamada(kg de água/ kg sólido seco)
X_p	Teor de umidade do material no ponto de interesse(kg de água/ kg sólido seco)
X_R	Razão de umidade (adimensional)
\hat{Y}	Valor predito para a resposta Y
$Y(\lambda)$	Valor experimental da resposta transformado

Y	Valor experimental da resposta
ΔG	Energia livre de Gibbs (kJ/mol)
ΔH_{PO}	Queda de pressão na placa de orifício(cmH ₂ O)
ΔP_L	Queda de pressão no leito (Pa)
ΔP_M	Queda de pressão máxima no leito(Pa)
ΔP_{ms}	Queda de pressão de mínimo jorro(Pa)
ΔP_s	Queda de pressão de jorro estável (Pa)

Letras Gregas

γ	Ângulo de fricção do cone (°)
α	Nível de significância (adimensional)
ε_0	Porosidade do leito estático (adimensional)
ε_l	Porosidade do leito (adimensional)
ε_{mf}	Porosidade do leito na mínima fluidização (adimensional)
ε_p	Porosidade da partícula (adimensional)
η	Número de variáveis de resposta
θ	Ângulo do cone (°)
λ_{vap}	Calor latente de vaporização da água livre (kJ/mol)
$\rho_{(al)}$	Massa específica do álcool (kg/m ³)
ρ_{real}	Massa específica absoluta (kg/m ³)
$\rho_{aparente}$	Massa específica aparente (kg/m ³)
ρ_b	Densidade “Bulk” do leito (kg/m ³)
ρ_f	Massa específica do fluido (kg/m ³)
ρ_p	Massa específica da partícula (kg/m ³)
ρ	Massa específica do ar (kg/m ³)
ϕ	Esfericidade (adimensional)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

No Brasil somente as espécies *Phaseolus vulgaris* (L.) e *Vigna unguiculata* (L.) Walp., feijão-comum e feijão caupi, respectivamente, são consideradas como feijão pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e são as de maior importância socioeconômica no País (FREIRE FILHO et al., 2011).

O feijão-caupi é uma leguminosa tropical originária da África e trazida para o Brasil durante o tráfico de escravos (RODRIGUES et al., 2009). Sua produção está concentrada nas regiões Norte e Nordeste. O estado do Pará destaca-se como o maior produtor da região Norte. Neste estado existe um tipo de caupi muito apreciado na culinária local, denominado de feijão manteiguinha. Esta cultivar é dotada de alto conteúdo proteico com grãos pequenos e cor creme, apresentando-se assim como uma alternativa de alimento e renda na agricultura familiar dessa região (BARBOSA, SANTOS e SANTANA, 2010; FREIRE FILHO, 2011).

Na região Norte, o cultivo dessa leguminosa está em franca expansão em diversos municípios do Pará, ocorrendo aumento significativo das áreas plantadas com feijão-caupi. Entretanto, muitos estudos ainda são necessários visando não somente difundir ainda mais esta cultura, como estabelecer regras que possam aumentar a produtividade. Atualmente, segundo os trabalhos de Botelho et al. (2013), a Embrapa Amazônia Oriental vem desenvolvendo pesquisas visando estabelecer melhorias genéticas e de produtividade, que ainda é baixa no estado do Pará (695 kg ha⁻¹ de grãos), sobre o rendimento de cultivares e linhagens de feijão caupi.

Neste sentido, associado aos estudos de melhoramento genético e de produtividade, faz-se necessário realizar pesquisas brasileiras que visem um melhor controle de qualidade das sementes desta variedade, tais como estudos de caracterização física e centesimal, e melhorias nos processos de beneficiamento, como a operação unitária secagem, de modo a manter as características físicas e fisiológicas das mesmas.

O processo de secagem é um fator essencial na manutenção da qualidade de sementes que, ao passar por este processo, tem o teor de umidade reduzido, tornando

possível inibir a ação de microrganismos e enzimas que provocam decomposição destes materiais, propiciando assim condições adequadas de armazenamento. A escolha adequada do equipamento para condução desta operação unitária deve levar em conta a finalidade, o tipo de produto e as condições operacionais que favoreçam as taxas de transferência de calor e massa.

Neste sentido, uma alternativa para a secagem de partículas com grandes dimensões, como as sementes de feijão manteiguinha, é a utilização de leitos de jorro. Este tipo de equipamento é indicado para secagem de produtos sensíveis ao calor, por permitir que o processo seja realizado em elevadas temperaturas, diminuindo o tempo de residência das partículas no leito e promovendo altas taxas de circulação/mistura, conseqüentemente favorecendo a transferência de calor e massa, sem causar danos a materiais termosensíveis.

Outro fator que estabelece qualidade em biomateriais, como o feijão-caupi, é proporcionar uma armazenagem segura por longos períodos e para avaliar tais condições torna-se necessário conhecer o comportamento higroscópico desses materiais, ou seja, prever o conteúdo de umidade de equilíbrio desses materiais em função da temperatura e da umidade relativa do ambiente. Assim, o mecanismo de transferência de massa que rege este processo está associado a deterioração das sementes durante o período de armazenamento.

Apesar do custo competitivo que o feijão-caupi tem apresentado, aumentando o interesse dos produtores pelo plantio dessa espécie, a cultura do feijão ainda tem demonstrado alguns fatores que dificultam a comercialização das sementes/grãos, merecendo destaque a demanda por um feijão padronizado, de alta qualidade, em quantidade e com regularidade. Por conseqüente, a solução dessas demandas maximizará o interesse de agroindustriais de outras regiões contribuindo para a abertura de novos mercados para essa variedade de feijão.

Dessa forma, o estudo das condições adequadas de secagem e armazenagem do feijão-caupi do tipo manteiguinha, contribuirá para estabelecer não só um produto de qualidade, como também um mercado regular e competitivo que possam contribuir para o crescimento agroindustrial para esta cultura. Assim, este trabalho apresenta como objetivo geral avaliar a influência do processo de secagem em leito de jorro sobre a qualidade fisiológica das sementes. Propondo ainda como objetivos específicos:

- Avaliar o comportamento higroscópico das sementes nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C;

- Avaliar o comportamento fluidodinâmico em leito de jorro e estimar as condições ótimas de mistura no processo de secagem;
- Comparar os parâmetros característicos de jorro obtidos experimentalmente com seus respectivos valores estimados por correlações empíricas;
- Realizar a cinética de secagem das sementes em leito de jorro;
- Por meio de experimentos estatisticamente planejados, verificar a influência das variáveis do processo de secagem: tempo de secagem, temperatura e vazão do ar de entrada, sobre as respostas: razão de umidade, percentual de germinação e índice de velocidade de emergência;
- Estimar a condição ótima de secagem com base no planejamento experimental e com auxílio da técnica de otimização simultânea, denominada função desejabilidade.

Capítulo 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE FEIJÃO-CAUPI

O feijão-caupi é uma planta dicotiledônea, pertencente à espécie *Vigna unguiculata* (L.) Walp (Figura 2.1), também conhecido como feijão de corda, feijão da colônia, massacar, manteiguinha dentre outros. Esta espécie possui uma grande variabilidade genética (FREIRE FILHO, et al., 2011) e é originária do oeste da África, mais precisamente Nigéria (STELLE E MEHRA, 1980). A introdução no Brasil se deu durante o tráfico de escravos, pelo estado da Bahia e posteriormente levado para outras áreas das Regiões Norte e Nordeste (FREIRE FILHO, 1988).

Trata-se de uma leguminosa de ciclo curto que se adapta a diferentes condições de clima e solo apresentando baixa exigência hídrica e rusticidade para se desenvolver em solos de pouca fertilidade. Segundo Araújo e Watt (1988) o cultivo pode ser feito entre temperaturas de 18 a 34°C, e com níveis de precipitação de 300 a 2000 mm/ano, sofrendo perdas em relação ao desenvolvimento e produtividade à medida que se afasta desses limites. Devido estas características o cultivo se dá tanto no clima seco do Nordeste como no clima úmido do Norte, sendo estas regiões as maiores produtoras do Brasil.



Fonte: Newsrondonia (2013)

Figura 2.1–Feijão-Caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp)

2.1.1 Produção e mercado

A produção nacional de feijão-caupi oscilava entre 400 e 600 mil toneladas entre 2002 e 2011, passando para 822 mil toneladas em 2011. Este aumento ocorreu devido ao aumento de produção no Nordeste brasileiro e pelo surgimento do cultivo em escala comercial em alguns municípios do Centro-Oeste, principalmente Mato Grosso sendo cultivada em uma área de aproximadamente 1,6 milhões de hectares (EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO, 2012).

O Brasil destaca-se como um dos principais países produtores de feijão-caupi. Contudo, sua participação no mercado mundial de feijão-caupi teve início em 2012 quando o País exportou 5644 toneladas de feijão-caupi como grãos (destinado ao consumo humano) para Índia e Egito e 30 toneladas de sementes (feijões destinados à semeadura) para a Bolívia (MIDIC, 2013 e WANDER, 2013).

Atualmente todo feijão exportado pelo Brasil é produzido no Mato Grosso. No início de 2013 o País exportou 49 mil toneladas de caupi apresentando como principais destinos Portugal (99%) e Angola (1%)

Nas Tabelas 2.1 e 2.2, os principais países importadores e exportadores de feijão-caupi (FREIRE FILHO et al., 2011; WANDER A. E., 2013).

Tabela 2.1 – Países Importadores de Feijão-caupi

Continentes	País
América	Estados Unidos, Canadá
África	Niger, Mali, Burkina Faso, Chad, República dos Camarões
Ásia	Miyanmar, Tailândia

Tabela 2.2 - Países Exportadores de Feijão-caupi

Continentes	País
América	Estados Unidos, Canadá, Brasil
Europa	Portugal, Espanha, Grécia, Reino Unido, Bélgica
África	Argélia, Egito, Nigéria, Gana, Costa do Marfim, Togo e Gabão
Ásia	Emirados Árabes Unidos, Israel, Índia e Turquia

2.1.2 Panorama do feijão-caupi no estado do Pará

Acredita-se que o feijão-caupi tenha sido introduzido no Estado do Pará por imigrantes nordestinos (SANTOS et al., 2009), tornando-se fundamental na economia rural do estado, que é responsável por 37,69% de toda a produção da Amazônia legal, destacando-se como principal produtor da região (BARBOSA, SANTOS E SANTANA, 2010).

O cultivo dessa espécie pode ser verificado em 122 dos 143 municípios paraenses em uma área total de 53.793 há e produção de 36.498 toneladas (MODESTO JUNIOR e ALVES, 2012). A Tabela 2.3 apresenta dados referentes à área colhida, produção e produtividade dos municípios que se destacam no cultivo de caupi no nordeste paraense.

Tabela 2.3 - Dados do cultivo do caupi nos municípios do Nordeste Paraense, 2009.

Municípios	Área colhida		Produção		Produtividade
	ha	%	T	%	kg/ha
Capanema	3.800	13,26	3.040	14,69	800
Traquateua	2.500	8,72	1.000	4,83	400
Bragança	2.400	8,38	959	4,63	400
Augusto Corrêa	2.200	7,68	876	4,23	398
Capitão Poço	2.000	7,68	1.920	9,28	873
S. Miguel do Guamá	1.500	5,23	900	4,35	600
Ipixuna do Pará	1.350	4,71	1.350	6,52	1.000
Peixe Boi	900	3,14	1.030	4,98	1.144
Santarém Novo	900	3,14	870	4,20	967
Garrafão no Norte	800	2,79	660	3,19	825
Nova E. do Piriá	800	2,79	640	3,09	800
Santa Luzia do Pará	750	2,62	665	3,21	887
Salinópolis	700	2,44	620	3,00	886
Santa Maria do Pará	700	2,44	630	3,04	900
Aurora do Pará	650	2,27	627	3,03	965
Bonito	600	2,09	450	2,17	750
Outros	5.904	20,60	4.454	21,53	754
Total	28.654	100,00	20.691	100,00	722

2.1.3 Cultivar manteiguinha

Na região Meio-Norte, há um grande número de cultivares locais, semeadas principalmente por pequenos produtores, que produzem suas próprias sementes. O nome dessas cultivares, geralmente são dados em função de alguma característica que geralmente é relacionado a cor ou forma dos grãos (ANDRADE JÚNIOR et al., 2002).

Existe ainda na região norte um tipo de feijão-caupi muito apreciado na culinária local chamado de manteiguinha (Figura 2.2), com grãos de cor creme, muito pequenos. A produção dessa cultivar não tem uma regra bem estabelecida por se tratar de uma variedade crioula (não legalizada), ou seja, ainda não faz parte do Registro Nacional de Cultivares (RNC), órgão que tem por finalidade, habilitar previamente cultivares e espécies para a produção e comercialização de sementes e mudas no Brasil.



Figura 2.2 - Feijão Manteiguinha

2.2 ASPECTOS DE QUALIDADE DE SEMENTES

As sementes são formadas pelo tegumento e embrião e por um terceiro componente denominado endosperma. Do ponto de vista funcional, são constituídas por casca (cobertura protetora), tecido de reserva (endospermático) e tecido meristemático (eixo embrionário) (COSTA, 2010).

A função primordial das sementes é a garantia de sobrevivência da espécie e seu uso é o método mais prático, seguro e econômico de se preservar, transportar e propagar

a cultura de interesse, sendo um instrumento de transferência de tecnologia da pesquisa ao campo (SMIDERLE et al., 2009). As sementes carregam a potencialidade de produção das lavouras constituindo um fator de sucesso ou fracasso da produção agrícola (COSTA e TEIXEIRA, 2000).

2.2.1 Qualidade das sementes

O conceito de qualidade de sementes pode ser compreendido como o conjunto de atributos genéticos, físicos, fisiológicos e sanitários capazes de originar uma lavoura uniforme com plantas vigorosas e representativas da cultivar, além de não contaminá-las com predadores e plantas invasoras ou indesejáveis (POPINIGIS, 1985). Medeiros filho e Teófilo (2005) esclareceram os conceitos de qualidade de sementes afirmando que:

- a) Qualidade genética: consiste em atributos de pureza varietal, homogeneidade, potencial de produtividade, resistência a moléstias e pragas, precocidade, adaptação ao solo e ao clima, etc.
- b) Qualidade física: compreende a pureza física, teor de umidade, tamanho, cor, forma, peso, injúrias mecânicas e/ou causadas por insetos, dentre outros;
- c) Qualidade fisiológica: é representada pelo poder germinativo, vigor e pela longevidade;
- d) Qualidade sanitária: diz respeito a condição da semente quanto a presença de patógenos e insetos causadores de danos ou doenças, que podem reduzir potencialmente a qualidade e produtividade no campo.

Para produção de sementes que englobem todos estes atributos é necessário o controle efetivo de uma série de fatores como colheita, debulha, secagem e armazenamento que devem ser realizados de forma criteriosa e de acordo com a exigência do material para obtenção de sementes de boa qualidade apropriadas a comercialização e semeadura.

Segundo Popinigis (1985), a qualidade da semente é avaliada através de dois parâmetros fundamentais: viabilidade e vigor. A viabilidade pode ser analisada pelo teste de germinação e pelo vigor, determinado durante a germinação e emergência da plântula. Popinigis (1985) também afirma que para a realização destes testes é necessária obtenção de uma amostra representativa, obtida obedecendo às técnicas criteriosamente estabelecidas, de forma que o resultado corresponda à qualidade do todo.

Germinação, em testes de laboratório, é definida como a emergência e o desenvolvimento das estruturas essenciais do embrião, manifestando sua capacidade para dar origem a uma plântula normal, sob condições ambientais favoráveis (MARCOS FILHO, CÍCERO E SILVA, 1987; BRASIL, 2009). O objetivo do teste é refletir o potencial máximo de germinação de um lote de sementes, o qual pode ser usado para comparar a qualidade de diferentes lotes e também estimar o valor para semeadura em campo (BRASIL, 2009).

Testes de germinação realizados em laboratório é uma superestimação do resultado no campo e devem ser realizados por métodos padronizados a fim de que diferentes analistas possam obter resultados comparáveis (MARCOS FILHO, CÍCERO E SILVA, 1987; LIMA JÚNIOR *et al.*, 2010).

O vigor de sementes pode ser compreendido como o conjunto de propriedades que determinam o nível potencial de atividades e desempenho de uma semente ou de um lote de sementes durante a germinação e a emergência da plântula (PERRY, 1981). O objetivo básico do teste de vigor é a identificação de possíveis diferenças significativas na qualidade fisiológica de lotes que apresentam poder germinativo semelhante, sendo utilizado para complementar as informações obtidas do teste de germinação (MARCOS FILHO, CÍCERO E SILVA, 1987).

O vigor pode ser determinado através de vários métodos como, por exemplo, teste de frio, velocidade de emergência no campo, população inicial, peso de matéria verde, peso de matéria seca, crescimento das plântulas, teste de tetrazólio, teste de condutividade elétrica, velocidade de germinação dentre outros (CARVALHO e NAKAGAWA, 2000). Brasil (2009) cita o teste de tetrazólio como uma possibilidade para a determinação do vigor, porém ainda não existe um método padronizado recomendado para uma ou mais espécies.

2.3 SECAGEM DAS SEMENTES

As sementes, por serem higroscópicas, sofrem influência direta da umidade relativa do ar e da temperatura. Níveis elevados de umidade e temperaturas constituem um grave atenuante na qualidade por acelerarem o processo de respiração da semente, dando início ao processo de deterioração, que é irreversível, contínuo e degenerativo, tendo como consequência a perda da viabilidade das sementes (DELOUCHE 1968). O

teor de umidade elevado é a principal causa para perda do poder germinativo e vigor das sementes durante o armazenamento (MEDEIROS FILHO e TEÓFILO, 2005).

Os problemas decorrentes do elevado teor de umidade podem ser evitados pela aplicação do processo de secagem natural ou artificial. A secagem natural^(*) consiste na utilização da energia solar e/ou eólica para secar as sementes e é aplicada geralmente por pequenos produtores (MEDEIROS FILHO e TEÓFILO, 2005).

No processo de secagem artificial são empregados secadores mecânicos, onde as sementes são geralmente submetidas a uma corrente de ar, com temperaturas e tempo de secagem que variam de acordo com o tipo de semente e eficiência do equipamento.

Para um dado processo de secagem as sementes podem ser classificadas de acordo de acordo com a maior ou menor facilidade que apresentam em perder água. Havendo, dessa forma, sementes de secagem rápida (nabiça, beterraba açucareira), sementes de secagem normal (trigo, cevada, aveia, centeio) e sementes de secagem demorada (tremoço, milho, ervilha e feijões) (KREYGER, 1973). Medeiros filho e Teófilo (2005) afirmam que operações de secagem processadas de forma rápida, podem ocasionar trincamento da casca e danos as sementes, pelo encolhimento das partes externas que não é acompanhado pelas internas, já a secagem muito lenta favorece o desenvolvimento de microrganismos prejudiciais.

As sementes podem ser classificadas ainda em dois grupos, recalcitrantes e ortodoxas (Roberts, 1973). Sementes recalcitrantes possuem sua viabilidade reduzida, quando submetidas ao processo de secagem até baixos níveis de umidade. As ortodoxas podem ser desidratadas a teores de umidade entre 5e 6 %. Dickie e Smith (1992) afirmam que as sementes que apresentam comportamento ortodoxo quando secas a teores de umidade entre 9 e 13%, e comportamento ortodoxo quando secas a 7%, podem ser denominadas de sub-ortodoxas ou intermediárias.

A importância da secagem de produtos agrícolas aumenta na medida em que cresce a produção e apresenta as seguintes vantagens:

- Permite a armazenagem por períodos mais longos sem o perigo de deterioração do produto;
- Permite antecipar a colheita;
- O poder germinativo é mantido por longos períodos;
- Impede o crescimento de microrganismos e insetos;
- Minimiza a perda de produto no campo;
- Redução do volume e do peso a ser transportado.

*A secagem natural dura em média de 3 a 6 dias para reduzir a umidade a níveis de 10 a 12 %

2.4 ASPECTOS GERAIS DE SECAGEM

A secagem pode ser compreendida como uma operação unitária pela qual quantidade de água relativamente pequenas é removida de certo material sólido com o fim de reduzir o conteúdo de líquido residual até um valor aceitavelmente baixo (MCCABE, et al., 1998; GEANKOPLIS, (1998); MUJUMDAR, (2006); GENSCOW et al., 2008).

Trata-se de uma operação que envolve tratamentos térmicos para remoção de umidade e inclui dois fenômenos fundamentais e simultâneos (MENON e MUJUMDAR, 1987):

Fenômeno 1- Transferência de calor do ambiente para evaporar a umidade superficial, sendo esta transferência dependente das condições externas de temperatura, umidade do ar, velocidade e direção do ar, área de exposição do sólido e pressão;

Fenômeno 2- Transferência de massa (umidade), do interior para a superfície do material e subsequente evaporação devido ao primeiro processo. O movimento interno da umidade no material é função da natureza física do sólido, temperatura e conteúdo de umidade.

Na transferência de calor, a energia transferida na forma de calor pode ocorrer por condução, convecção ou radiação (KEEY, 1978). Na condução, o calor é fornecido por superfícies ou partículas aquecidas postas em contato com o sólido. Os equipamentos utilizados para este fim são conhecidos como secadores indiretos, sendo apropriados para materiais com alto teor de umidade e pequenas espessuras (COOK e DUMONT, 1991).

A convecção utiliza um fluido (geralmente ar) pré-aquecido para evaporar e transportar a umidade presente nos sólidos. Neste caso o calor fornecido pelo fluido, gera um gradiente de pressões parciais de vapor entre o ar de secagem e o material, fazendo que ocorra um fluxo de vapor no sentido da maior para menor pressão parcial, ou seja, no sentido do material para o fluxo de ar. Com a perda da umidade superficial por vaporização, a umidade interna do material passa a migrar para superfície devido o gradiente de concentração. É o método mais utilizado industrialmente e os equipamentos são tidos como secadores diretos.

O aquecimento por radiação pode ser feito utilizando várias fontes de radiação eletromagnéticas, com gamas de comprimento de ondas compreendidas em todo o espectro solar até as micro-ondas. É uma técnica com investimentos e operação de alto

custo, sendo empregada na secagem de produtos de alto valor ou para correções finais de umidade (MAGALHÃES, 2004).

A transferência de umidade interna dos sólidos, torna o segundo fenômeno complexo devido a diversidade da composição química e estrutura física dos produtos (GONELI, 2008). Nesta etapa podem atuar individualmente ou em conjunto os seguintes mecanismos de transferência de massa (GENSCOW et al., 2008; TREYBAL, 1981):

- a) Difusão de líquido e/ou vapor: se dá quando existem fortes gradientes de concentração de líquido ou de pressão parcial de vapor no material. Estes mecanismos ocorrem com frequência na fase final de secagem.
- b) Fluxo de líquido devido a forças capilares. Neste mecanismo a umidade se move através dos capilares e interfícios do sólido, devido às forças de tensão superficial que reduz a pressão dos líquidos nestes espaços. O processo ocorre normalmente quando existe teores de umidade elevados compreendendo a fase inicial de secagem.
- c) Difusão de Knusen. Ocorre quando o percurso médio livre das moléculas de vapor são da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros do sólido. Ocorre sob condições de alto vácuo.
- d) Fluxo de umidade devido a elevados gradientes de pressão hidrostática. Neste caso as taxas de vaporização interna excede o transporte de vapor dos sólidos para o ambiente.

Parket al. (2007) afirmam que a secagem de sólidos é uma das operações mais antigas e usuais sendo também considerada muito complexa devido à dificuldade e deficiência na descrição matemática dos fenômenos de transferência de calor e massa envolvidos nos processos. Por este fato e devido à grande variedade de materiais sujeitos à secagem e aos diversos tipos de equipamentos usados para este fim, é impossível um tratamento unificado para descrever esta operação unitária. Neste sentido, Menon e Mujumdar, (1987) afirmam que a secagem é um conjunto de ciência, tecnologia e arte, baseado em extensiva observação experimental e experiência operacional.

2.4.1 Tipos de umidade presentes nos sólidos

Os diferentes mecanismos de transferência de umidade no sólidos dependem diretamente do tipo de sólido e das formas com que a água está presente nestes. Para

materiais higroscópicos como sementes e grãos a água está presente em quatro tipos diferentes (LASSERAN, 1978)

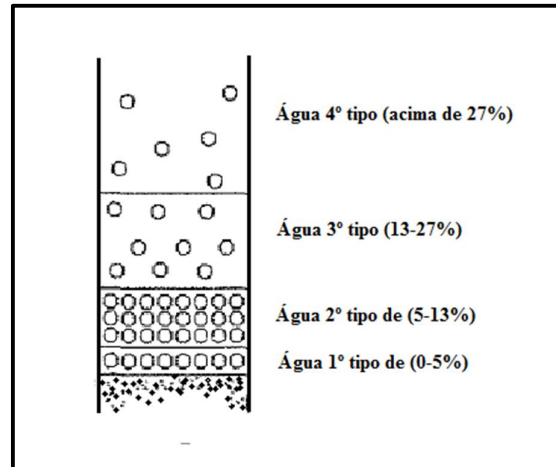
Tipo 1- representa uma camada monomolecular ligada a agrupamentos moleculares da matéria biológica, fortemente polarizados, como o grupo das hidroxílas.

Tipo 2 – representa uma camada polimolecular de água sobreposta a camada monomolecular. Este tipo de água liga-se á matéria por meio de forças de Van der Waals, não é solvente, não possui papel biológico e está fortemente adsorvida.

Tipo 3- é a água líquida sob tensão osmótica que, por possuir caráter solvente, retém diferentes substâncias dissolvidas nas células tais como: açúcares, ácidos, amido e sais. Trata-se de uma água fracamente adsorvida, possui papel biológico e pode permitir reações enzimáticas, bem como o desenvolvimento de fungos.

Tipo 4 – O quarto tipo de água é constituído por água de impregnação, denominada "água livre", possui caráter solvente, é bastante móvel e evapora-se facilmente por ocasião da secagem.

A Figura 2.3 representa um esquema dos tipos de água presentes nos grãos e sementes.



Fonte: Faria (1998)

Figura 2.3 – Tipos de água nos sólidos

As águas do tipo 1 e 2 correspondem a níveis de hidratação relativamente baixos que não são retirados durante a secagem e são consideradas inertes. O tipo 3 de água (ou água osmótica) e o 4 (água livre) não apresentam dificuldades para serem evaporadas e são retiradas em grande parte durante a secagem (FARIA, 1998).

2.4.2 Cinética de secagem

A determinação do teor de umidade do sólido é um procedimento analítico fundamental em qualquer experimento de secagem. Seus valores podem ser estimados com auxílio das Equações 2.1 e 2.2, que representam os teores de umidade em base seca e em base úmida, respectivamente. O valor de $m(t)$ representa a massa das sementes que decresce durante o processo de secagem e m_{ss} corresponde à massa de sólido seco.

$$X_{bs} = \left(\frac{m(t) - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \quad (2.1)$$

$$X_{bu} = \left(\frac{m(t) - m_{ss}}{m(t)} \right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

A partir do monitoramento do processo de secagem com relação ao tempo e a coleta de dados experimentais do teor de umidade dos sólidos, são geralmente grafadas três formas de curvas de secagem: teor de umidade em função do tempo, representada pela Figura 2.4; taxa de secagem em função do tempo, representada pela Figura 2.5 e taxa de secagem em função do teor de umidade, representada pela Figura 2.6. Estas curvas descrevem o comportamento do sólido submetido à secagem e são geralmente elaboradas levando em consideração o teor de umidade em base seca. A taxa de secagem em base seca pode ser calculada pela Equação 2.3.

$$W = - \frac{m_{ss}}{A} \frac{dX_{bs}}{dt} \quad (2.3)$$

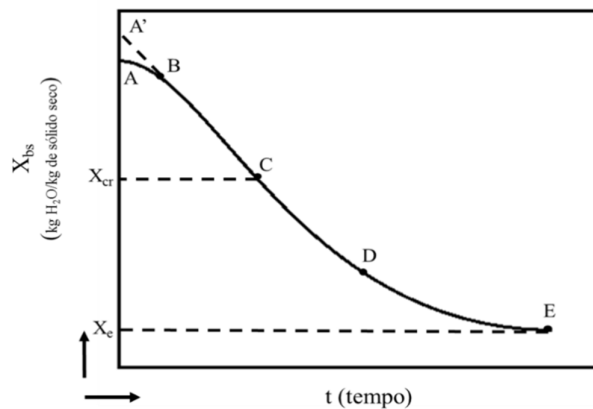


Figura 2.4 - Teor de Umidade em Função do Tempo

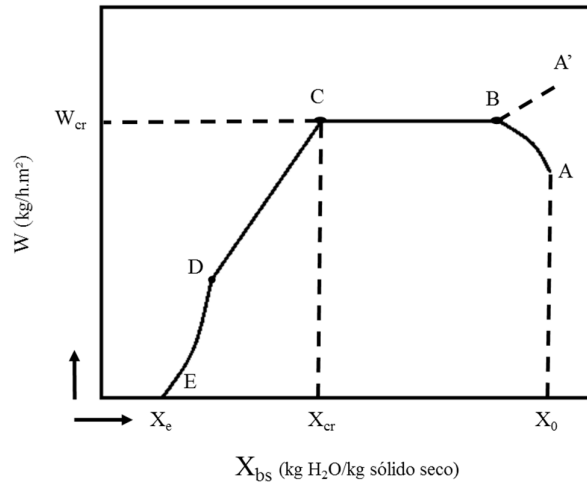


Figura 2.5 - Taxa de secagem em função do tempo

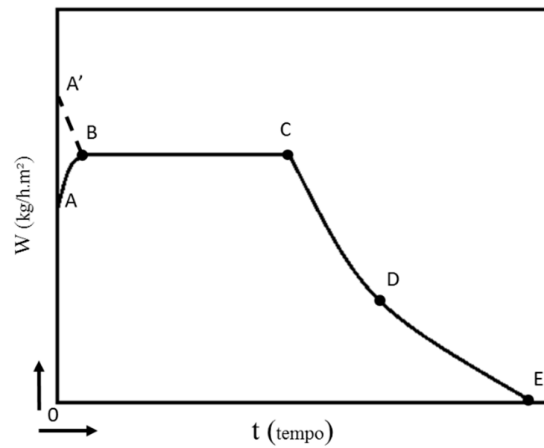


Figura 2.6 - Taxa de secagem em função do teor de umidade

O estudo dessas curvas mostra que o ciclo da secagem é constituído por várias etapas (MUJUMDAR, 2006; FELLOWS, 2006; EARLE, 1988) que podem ser divididas e descritas da seguinte maneira (com base nas Figuras 2.4, 2.5 e 2.6):

- Período inicial transitório: Corresponde as linhas AB, possui curta duração e representa um período de acomodação térmica dos produtos em relação à secagem, onde a temperatura dos sólidos tendem a ajustar-se até atingir o equilíbrio.
- Período de velocidade constante: Corresponde às linhas BC das figuras. Este período ocorre na fase inicial de secagem, quando o sólido apresenta um alto teor de umidade e a difusão de líquido do interior do sólido para a superfície é rápida o suficiente para manter um filme de líquido sobre o material.

Nem todos os sólidos apresentam esta fase é o caso dos grãos que de maneira geral não apresentam taxa de secagem constante a menos que sejam colhidos com grande excesso de umidade.

c) Primeiro período de velocidade decrescente: corresponde a linha CD também conhecido como estado de superfície não saturada. Nesta fase não há líquido suficiente na superfície para manter o filme e a evaporação na superfície diminui a medida que a umidade no interior do sólido diminui. Quando o ponto D é alcançado a superfície do sólido está praticamente seca.

O ponto no qual se dá a transição entre o período de velocidade constante e o período de velocidade decrescente é denominado ponto crítico e o teor de umidade correspondente a este ponto é tido como teor de umidade crítica (X_{cr}).

d) Segundo período de velocidade decrescente: Corresponde às linhas DE. Esta fase é governada por mecanismos internos de transporte de umidade devido a um acentuado gradiente de concentração entre o interior do sólido e a superfície deste. Neste período a velocidade de secagem diminui continuamente até que o teor de umidade do sólido atinja o equilíbrio termodinâmico, cessando o processo de secagem.

As curvas de secagem para um dado sólido são obtidas para uma gama de condições de secagem, quando estas curvas possuem uma forma única, ou seja, são geometricamente semelhantes pode se afirmar que estas são independentes das condições externas de secagem. Nestes casos as curvas podem ser normalizadas para que os resultados obtidos sejam aplicados ao material em diversas condições de secagem, e recebem a denominação de curvas características de secagem.

A normalização consiste em adimensionalizar as taxas de secagem e o conteúdo de umidade dos sólidos pelas seguintes Equações 2.4 e 2.5:

$$f = \frac{W_p}{W_{cr}} \quad (2.4)$$

$$X_R = \frac{X_p - X_e}{X_{cr} - X_e} \quad (2.5)$$

Onde:

f corresponde a taxa de secagem característica

W_p = taxa de secagem do material no ponto de interesse

W_{cr} = Taxa inicial de secagem do material

X_R = teor de umidade característica (razão de umidade)

X_p = teor de umidade do material no ponto de interesse

X_e = teor de umidade de equilíbrio

X_{cr} = teor de umidade crítica

Na ausência de períodos de velocidade de secagem constante a taxa de secagem característica e o teor de umidade característico são dados pelas Equações 2.6 e 2.7:

$$f = \frac{W_p}{W_i} \quad (2.6)$$

$$X_R = \frac{X_p - X_e}{X_i - X_e} \quad (2.7)$$

Onde:

W_i = Taxa inicial de secagem de secagem do material

X_p = teor de umidade do material no ponto de interesse

X_i = teor de umidade inicial do sólido

X_e = teor de umidade de equilíbrio

X_i = teor de imidade inicial do material

2.4.3 Modelos matemáticos aplicados a cinética de secagem

A adimensionalização do teor de umidade e da taxa de secagem são úteis na modelagem matemática de processos de secagem. Com a obtenção experimental das curvas normalizadas e o ajuste de modelos matemáticos que descrevam os processos é possível prever evoluções no fluxo de secagem em condições distintas para um dado material.

Os modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representar a cinética de secagem, podem ser sumarizados em dois grupos: os modelos puramente convectivos e os modelos difusivos. A formulação desses modelos, desenvolvida a partir do comportamento de secagem de uma única partícula, geralmente considera todos os parâmetros de transporte constantes, possibilitando uma descrição similar da taxa de secagem (MAYTA, MASSARANI e PINTO, 1996).

A Tabela 2.4 apresenta algumas equações empíricas de secagem utilizadas para descrever a remoção de umidade de materiais sólidos, descritas em diversos trabalhos como exemplo, em Radünz et al. (2011), Resende, Ferreira e Almeida (2010), Sun e Woods, (1994) e Goneli et al. (2007).

Tabela 2.4 - Modelos de Secagem

Modelo	Equação	Referência
Wang e Singh	$X_R = 1 - aT + bT^2$	Wang e Singh (1978)
Verma	$X_R = a \cdot \exp(-kT) + (1 - a)\exp(-k_1T)$	Verma (1985)
Thompson	$\exp\{-a - (a^2 + 4bT)^{0.5}\}/(2b)\}$	Thompson(1968)
Page	$X_R = \exp(-kT^n)$	Page (1949)
Midilli	$X_R = a \exp(-kT) + bT$	Midilli et al. (2002)
Henderson e Pabis	$X_R = a \exp(-kT)$	Henderson e Pabis (1961)
Lewis ou Newton	$X_R = \exp(-kT)$	Lewis (1921)
Handerson	$X_R = a \exp(-k_1T) + b \exp(-k_2T)$	Henderson (1974)
Exponencial de dois termos	$X_R = a \exp(-kT) + (1 - a)b \exp(-kaT)$	Jason (1965)
Logaritmo	$X_R = a \exp(-KT) + b$	Yagcioglu et al. (1999)
Aproximação por difusão	$X_R = a \cdot \exp(-kT) + (1 - a)\exp(-kbT)$	Yaldiz et al. (2001)

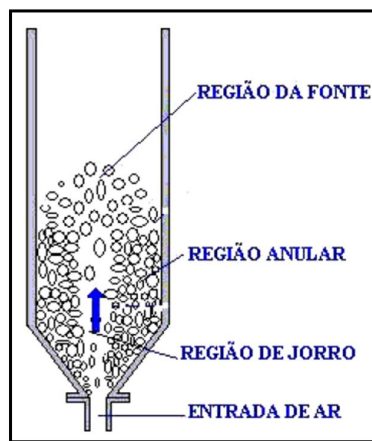
2.5 SECAGEM EM LEITO DE JORRO

O leito de jorro foi desenvolvido em 1954 por Gishler e Mathur no National Research Council (NRC), como uma alternativa ao melhoramento da secagem de grãos de trigo em leito fluidizado. Percebendo o potencial do novo equipamento e que o mesmo poderia ter uma ampla aplicação, iniciou-se uma série de estudos para avaliar o comportamento de diversos materiais em leito de jorro. Com base nestes estudos preliminares, concluiu-se que o mecanismo de fluxo de sólidos e de gás nesta técnica é diferente da fluidização, mas parece alcançar o mesmo propósito para partículas maiores, como a fluidização alcança para materiais finos (EPSTEIN e GRACE, 2011).

A principal vantagem no processo de secagem em leito de jorro está na possibilidade de aplicação de maiores quantidades de calor sem perda da qualidade do material, além de redução do período de secagem, permitindo uma secagem segura e eficiente para materiais termossensíveis. Esta técnica também se mostra eficiente em

processos como revestimento, aglomeração, resfriamento, queima entre outros, bastando para isso, modificar as condições de operação (MAGALHÃES, 2004).

O leito de jorro clássico ou convencional é composto por uma coluna cilíndrica com base cônica e um orifício para entrada do fluido de secagem, localizado na parte inferior central da base (PALLAI et al.,2006). Na Figura 2.7, pode-se observar o esquema de um jorro convencional onde o fluido é alimentado verticalmente, permeando as partículas em um movimento característico de jorro, verifica-se também, a presença de três regiões distintas: um canal central denominado região de jorro, uma região periférica chamada ânulo e a região de fonte.



Fonte: Duarte (2006)

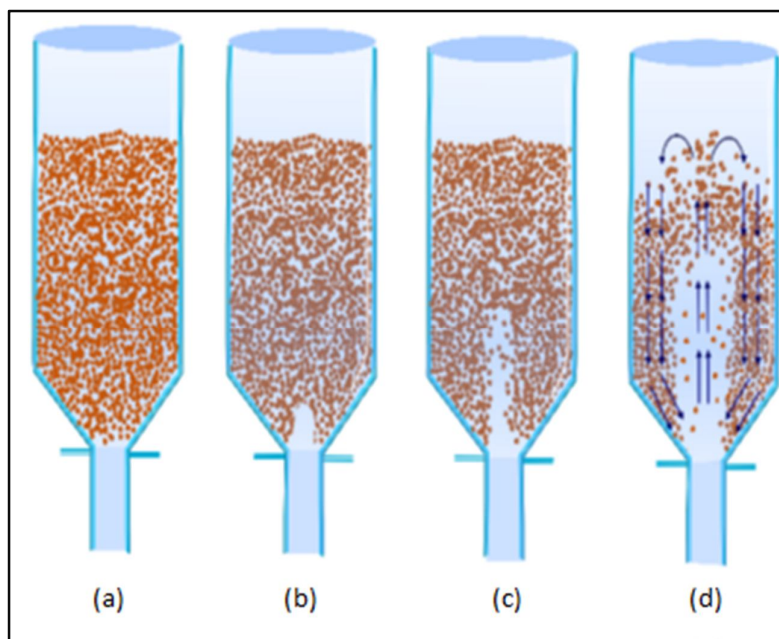
Figura 2.7- Leito de jorro com suas regiões características.

O movimento das partículas no leito é dado pela alta velocidade do fluido, capaz de promover a aceleração e o fluxo ascendente das partículas até a superfície do leito, formando assim, um canal central (região de jorro). Ao atingirem a superfície, as partículas começam a desacelerar formando o que se chama de região de fonte onde perdem totalmente a sua energia cinética, caindo posteriormente na região anular que corresponde a um leito denso de partículas deslizantes, se deslocando contra o movimento ascendente do fluido de secagem, até as regiões inferiores do leito e de volta a região de jorro.

2.5.1 Fluidodinâmica do leito de jorro

Epsteine e Grace (2011) afirmam que o jorro ocorre em uma faixa de velocidade definida e a estabilidade deste depende não só da vazão do fluido, mas também das propriedades do sólido e das dimensões e configurações do leito.

No início do processo de secagem em leito de jorro, a vazão do fluido é baixa e este percola o leito sem grandes perturbações sobre as partículas (Figura 2.8a), com aumento gradual da vazão ocorre, em um primeiro momento, o arraste das partículas da vizinhança imediata na entrada do fluido, formando uma cavidade pouco acima desta entrada (Figura 2.8b), em seguida um jato vertical interno é estabelecido (Figura 2.8c) e por último a velocidade do fluido torna-se suficientemente alta, expandindo o jato interno até a superfície, formando uma fonte externa (Figura 2.8d).



Fonte: Nascimento (2014)

Figura 2.8 – Processo de Formação do Jorro

O movimento do jorro observado na Figura 2.8, pode ser visualizado graficamente, plotando-se a queda de pressão no leito em função da velocidade do fluido. O gráfico resultante é denominado curva característica para o leito de jorro e está representado na Figura 2.9, de onde se avalia o comportamento das partículas no leito indicando também os parâmetros fluidodinâmicos do processo.

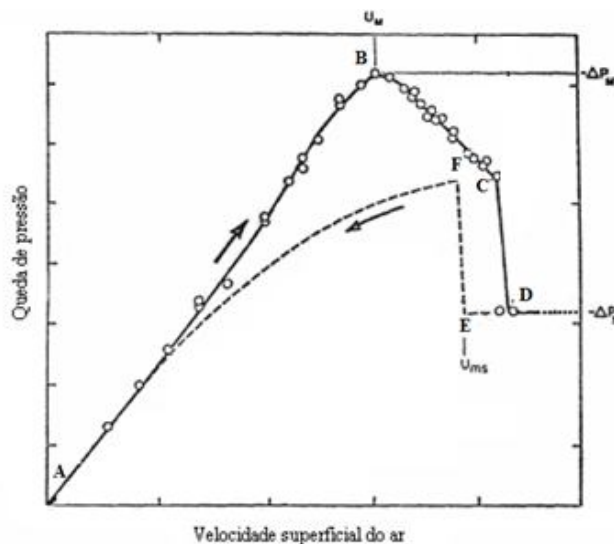


Figura 2.9 – Curva Característica do Jorro

Nesta curva o seguimento AB, representa uma relação linear entre a queda de pressão no leito e a velocidade do fluido que corresponde aos estágios iniciais do leito (Figuras 2.9), onde, em um primeiro momento, a vazão é baixa, e o fluido percola um leito fixo de partículas, seguindo para a formação do arco compacto de partículas acima do estágio inicial de jorro interno. O ponto B corresponde a um valor máximo de queda de pressão no leito, a partir deste ponto a queda de pressão passa a decair ao longo da linha BC.

Com a aproximação do ponto C ocorre uma expansão do leito e a formação da região denominada de jorro incipiente, onde se verifica uma pequena flutuação nos valores da queda de pressão, esta instabilidade é provocada pela expansão e contração do jorro interno. Um ligeiro aumento na velocidade do fluido após o ponto C leva a uma queda abrupta na pressão até o ponto D, ocasionada pela quebra completa da concentração de sólidos acima do jorro interno. No ponto D o leito se torna móvel formando um jorro estável e a queda de pressão passa a ser praticamente constante.

Para a descrição completa da fluidodinâmica em leito de jorro é necessário a realização do processo inverso, obtido pela redução da vazão do fluido. Neste processo o jorro se mantém até o ponto E da curva característica, onde se verifica a queda de pressão de mínimo jorro e encontra-se a menor velocidade do fluido capaz de manter o jorro estável. Continuando com a redução da vazão chega-se ao ponto F, ponto máximo de queda de pressão para vazão de fluido decrescente que representa o colapso do jorro. Este ponto não corresponde à máxima queda de pressão obtida na vazão crescente, esta

histerese deve-se ao fato de não existir resistência ao fluxo, pois o leito não se encontra fixo. A partir daí a pressão no leito decresce conforme decresce a velocidade do fluido.

Conforme observado nas curvas características do jorro (Figura 2.9), podem ser obtidos os seguintes parâmetros para uma dada altura do leito: queda de pressão máxima (ΔP_M), queda de pressão no jorro estável (ΔP_S), queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms}) e a velocidade de mínimo jorro (U_{ms}). Com a definição destes parâmetros pode-se determinar a potência do soprador necessária para atingir o jorro, assim como a potência de operação do leito (SILVA, 1998).

A queda de pressão máxima é um parâmetro importante no projeto e operação de leito de jorro e é obtido antes do leito entrar em regime de jorro. O valor máximo de queda de pressão representa a energia requerida para que o fluido rompa a estrutura de leito compactado.

A velocidade de mínimo jorro, que representa a mínima velocidade necessária para manter o jorro estável, depende das propriedades do sólido e do fluido além das características geométricas do leito (TARANTO, 1992). Segundo Ortega-Rivas (2011), este parâmetro tem seu valor reduzido com a profundidade do leito e com o aumento diâmetro da coluna para um determinado material. Com relação à forma das partículas, Patel *et al.* (1986) afirmam que para partículas esféricas, a velocidade de mínimo jorro é aproximadamente 60% maior do que em leitos de partículas não esféricas, esta observação é válida para leitos com alturas equivalentes.

A queda de pressão em jorro estável (ΔP_s) surge devido à resistência paralela do ânulo, caracterizado por um movimento descendente de partículas em posição contrária ao fluxo de gás e, devido à resistência paralela do próprio jorro, cujo transporte ocorre em fase diluída (MATHUR e EPSTEIN, 1974). Nesta fase o comportamento das partículas no leito apresenta-se estável, com o regime fluidodinâmico bem estabelecido proporcionando um movimento uniforme das partículas. Nesta faixa de pressão são realizados os processos de secagem e recobrimento, ou seja, é a pressão de operação no leito de jorro.

A queda de pressão no mínimo jorro é verificada no mesmo momento em que se obtém a velocidade de mínimo jorro. Este parâmetro representa a menor energia necessária para a manutenção do movimento característico de jorro no leito.

Dada a importância dos parâmetros fluidodinâmicos, inúmeras correlações têm sido propostas para estimação de seus valores nos processos em leito de jorro. Estas correlações são, em sua maioria, empíricas e dependem das condições de operação em

que foram desenvolvidas. Nas Tabelas 2.5 a 2.8, estão sumarizados alguns modelos úteis na previsão de dados de queda de pressão máxima, queda de pressão no jorro estável queda de pressão no mínimo jorro e velocidade de mínimo jorro.

Tabela 2.5 - Correlações para queda de pressão máxima (ΔP_M)

Autor	Correlação	Equação
Manurung (1964)	$\frac{-\Delta P_M}{H\rho_b g} = \left[\frac{6,8}{tg\gamma} \left(\frac{D_0}{D_c} \right) + 0,80 \right] - 34,4 \frac{d_p}{H}$	(2.8)
Yokogawa e Isaka (1971)	$\frac{-\Delta P_M}{(1-\varepsilon)(\rho_p - \rho_f)gH_0} = \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{0,14(D_c - D_0)/H}$	(2.9)
Asenjo et al (1977)	$-\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 2,28 \cdot \exp\left(-0,312 \frac{H}{D_c}\right)$	(2.10)
Markowski e Kaminski (1983)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 6,65(Ar^{-0,2}) \left[\left(\frac{H}{D_0} \right)^{1,2} \right] \left\{ tg \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{0,5} \right\}$	(2.11)
Olazar et al. (1994)	$-\frac{\Delta P_M}{\Delta P_s} = 1 + 0,35 \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0,1} \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{1,1} Ar^{0,1}$	(2.12)
Akulich et al (2006)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 0,33 Ar^{0,1} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0,1} (1 + K)^{-0,57}$	(2.13)

Tabela 2.6 - Correlações para queda de pressão no jorro estável (ΔP_s)

Autor	Correlação	Equação
Manurung (1964)	$-\Delta P_s = \frac{H\rho_b g}{1 + [0,81(tg\gamma)^{1,5}/\phi^2] \left(\frac{D_c d_p}{D_c^2} \right)^{0,78} \left(\frac{D_c}{H} \right)}$	(2.14)
Mukhlenov e Gorshtein (1965)	$\Delta P_s = \frac{-\Delta P_M}{\left(1 + 6,65 \left(\frac{H}{D_0} \right)^{1,2} \left(tg \frac{\theta}{2} \right)^{0,5} (Ar)^{0,2} \right)}$	(2.15)
Pallai e Németh (1969)	$-\frac{\Delta P_s}{\Delta P_M} = 0,8 - \left[0,01 \left(\frac{D_c}{D_0} \right) \right]$	(2.16)
Yokogawa e Isaka (1971)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{0,14 \left(\frac{D_c - D_0}{H} \right)}$	(2.17)
Sampaio et al. (1984)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 1 + 0,055 \left\{ \left[\left(\frac{H}{D_0} \right)^{2,54} \right] - \left[0,018 \left(\frac{D_c}{D_0} \right) \right] \right\}$	(2.18)
Olazar et al. (1994)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 3,85 \times 10^{-2} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{0,12} \left(\frac{D_c}{D_0} \right)^{0,69} Re_{ms}^{0,31}$	(2.19)
San Jose et al. (1996)	$-\Delta P_s = (-\Delta P_s)_{cone} + (-\Delta P_s)_{citindro}$	(2.20)
Akulich et al (2006)	$\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 0,13 Ar^{0,12} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{-0,02} (1 + K)^{-0,37}$	(2.21)

Tabela 2.7 - Correlações para queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms})

Autor	Correlação	Equação
Mukhlenov e Gorshtein (1965)	$\frac{\Delta P_{ms}}{H\rho_b g} = \frac{7,68 \left(tg \frac{\gamma}{2} \right)^{0,2}}{Re_{ms}^{0,2} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{0,33}}$	(2.22)
Malek e Lu (1965)	$\Delta P_{ms} = \frac{2Mg}{3A_{cil}}$	(2.23)
Nascimento (1976)	$\Delta P_{ms} = \frac{2}{3} (1 - \varepsilon_{mf}) H \rho_b g$	(2.24)
Sampaio (1978)	$\Delta P_{ms} = \frac{2}{3} \rho_b g H$	(2.25)

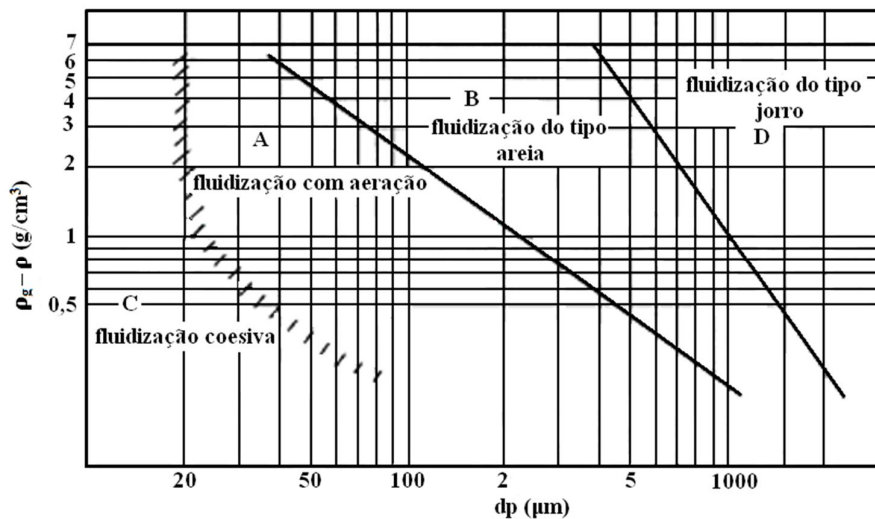
Tabela 2.8 - Correlações paravelocidade no mínimo jorro (U_{ms})

Autor	Correlação	Equação
Mathur e Gishler (1955)	$U_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{1/3} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{1/2}$	(2.26)
Abdelrazek (1969)	$U_{ms} = \frac{1}{1,74} \left[\left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{1/3} \left(\frac{2gH_{ms}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right)^{1/2} - 0,25 \right]$	(2.27)
Brunello et al. (1974)	$U_{ms} = 0,663 d_p^{0,741} H^{0,592} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{1/2}$	(2.28)
Markowski e Kaminski (1983)	$Re_{ms} = 0,028 Ar^{0,57} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{0,48} \left(\frac{D_c}{D_0} \right)^{1,27}$	(2.29)
Uemaki et al. (1983)	$U_{ms} = 0,977 \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{0,615} \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{0,274} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{0,324}$	(2.30)
Olazar et al. (1994)	$U_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{0,1} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{0,5}$	(2.31)
Akulich et al (2006)	$(Re)_{ms} = 3134 Ar^{0,17} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{0,39} (1 + K)^{-1,37}$	(2.32)

2.5.2 Classificação das partículas para o leito de jorro

Antes de qualquer experimentação a respeito do comportamento fluidodinâmico de uma partícula sólida, é necessário primeiramente estabelecer uma classificação para esta partícula. Isto pode ser feito através do diagrama de Geldart (Figura 2.10) que sugere uma classificação para as partículas sólidas em quatro grupos diferentes, dada pela diferença de massa específica entre as partículas e o gás e pelo tamanho médio das

partículas (GELDART, 1973). Geldart, em seus experimentos, concluiu que as partículas do grupo D apresentam comportamento estável quando submetidas ao regime de jorro.



Fonte: Geldart (1986)

Figura 2.10 – Classificação de *Geldart* para fluidização de partículas com ar

2.5.3 Trabalhos de secagem em leito de jorro

Desde a criação do leito de jorro para secagem de trigo, muitos trabalhos têm sido realizados neste ramo. Estas pesquisas são motivadas principalmente pela vantagem que os secadores em leito de jorro apresentam em relação aos secadores convencionais, no que diz respeito a obtenção de uma elevada diferença de temperatura entre o fluido de secagem e as partículas, proporcionando um processo de secagem eficiente em tempo reduzido. A seguir são descritos alguns trabalhos tendo leito de jorro como secador.

Evangelista Neto et al. (2015) submeteram grãos de girassol aos métodos de secagem em leito fixo e em leito de jorro para a comparação da eficiência entre ambos, obtenção dos modelos preditivos de cinética de secagem e de higroscopicidade. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 70 °C, utilizando a carga de 360g no leito fixo e de 1500 e 2500 g no leito de jorro. Segundo os autores a secagem em leito de jorro mostrou-se ser mais eficiente. As curvas de cinética de secagem foram adequadamente ajustadas aos modelos de Fick e Page em ambos os métodos de secagem. Os dados de higroscopicidade obtidos, na temperatura ambiente, para os grãos

secos em leito fixo e em leito de jorro, foram ajustados ao modelo de GAB que se ajustou muito bem aos dados de equilíbrio.

Nascimento (2014) realizou ensaios de secagem de sementes de painço em leito de jorro convencional com o objetivo de avaliar a influência das variáveis de entrada do processo: tempo e temperatura de secagem, sobre a razão de umidade, a percentagem de germinação e o índice de velocidade de germinação das sementes. Por meio de experimentos estatisticamente planejados foi identificado que a razão de umidade e o índice de velocidade de germinação são influenciados negativamente pelas variáveis de entrada, indicando que seus valores decrescem com o aumento da temperatura e do tempo de secagem. A percentagem de germinação sofreu influência negativa somente da temperatura, ou seja, seu valor foi reduzido com o aumento desta variável de entrada.

Markowski et al.(2010) utilizaram um leito de jorro convencional para observar as características da cinética de secagem de cevada, estimar o coeficiente de difusão de umidade dos grãos e avaliar a influência da forma das partículas assumidas em um dado modelo, sobre o valor estimado da difusividade efetiva de umidade. O processo de secagem foi realizado em batelada com 3,2 kg de grãos, o que proporcionou uma altura de leito estático de 33 cm. O fluido de secagem utilizado foi ar, nas temperaturas de 33, 41, 48, 56°C. A velocidade do ar foi mantida em 30 m/s para manter a fonte de jorro estável em uma altura de 20 cm. Segundo os autores o modelo utilizado no experimento é preciso e eficiente para simular os fenômenos de difusão de umidade (durante a secagem) para partículas elipsoides, incluindo esferas em um caso limite. Como resultado os autores demonstraram que a utilização da geometria adequada de um sólido é fundamental para determinação da difusividade do material e que o uso da geometria esférica não é adequado para modelar processos de secagem de grãos quando se deseja alta precisão nos resultados.

Santana (2011) realizou uma série de experimentos para avaliar o teor de umidade final, a germinação e o IVG (índice de velocidade de germinação) de sementes de linhaça após o processo de secagem em leito de jorro. O equipamento utilizado é do tipo convencional, com diâmetro da coluna cilíndrica de 16 cm, altura da base cônica de 15 cm e bocal de entrada do ar de 2,54 cm. As sementes possuíam diâmetro médio de 1,7 cm e massa específica de 1,28 g/cm³. Os ensaios foram realizados com carga de partículas constante de 1590 g, nas temperaturas de 45, 55 e 65°C e nos tempos de 60, 90 e 120 minutos. Após o processo de secagem constatou-se que na maioria das sementes a germinação foi retardada, porém, a emergência da radícula foi iniciada. O

valor ótimo para este processo ocorreu quando a temperatura do ar de secagem é de 65°C e o tempo de secagem de 65,4 min, onde se alcançou razão de umidade de 0,259, 92,80% de sementes germinadas e 31,72 para o IVG.

Dias et al. (2000), estudaram a secagem do feijão preto (*phaseolus vulgaris* L.) em leito de jorro bidimensional em escala piloto (100 cm de altura, 10 cm de largura e 40 cm de comprimento) com uma temperatura de operação de 50°C. O estudo avaliou a influência do tempo de secagem (3, 4, 5 e 6 h), da vazão de ar injetado no sistema (25,64; 29,14 m/s) e da carga de grãos (3; 3,5 e 4,0 Kg) sobre o tempo de cozimento, a capacidade de absorção, a densidade e o diâmetro da partícula. A taxa de secagem também foi estudada. Observou-se que em 6h a redução de umidade do grão foi cerca de 60% e as condições operacionais estudadas não afetaram significativamente as propriedades físicas e tecnológicas do feijão (tempo de cozimento, capacidade de absorção de água e densidade dos grãos).

2.6 ATIVIDADE DE ÁGUA E EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO

A atividade de água, denominada a_w (*activity water*), é uma medida qualitativa que permite avaliar a disponibilidade de água livre susceptível a diversas reações, é também um fator intrínseco de cada produto (SCOTT, 1957). Este termo foi desenvolvido para avaliar a intensidade com que a água se associa com os constituintes não aquosos de produtos perecíveis (FENNEMA, 2000).

Segundo Mujumdar (1995), Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado (1996), o termo atividade de água surgiu nos anos 50, a fim de descrever o estado de energia da água presente no interior dos alimentos. Atualmente é considerada um fator essencial nos projetos e estudos de sistemas de secagem, manuseio, armazenagem, embalagem, transporte, modelagem e simulação da longevidade de sementes (COSTA, 2003). De acordo com Welti e Vergara (1997), é amplamente utilizada na preservação de alimentos, servindo para melhorar processos e elaborar novos produtos.

A atividade de água é definida como a razão entre a pressão de vapor de água do produto (p) e a pressão de vapor da água pura sob uma mesma temperatura (p_0) e é numericamente igual a relação UR/100, onde UR é a umidade relativa de equilíbrio (FENNEMA, 2000; MATHLOUTHI, 2001), sendo expressa da seguinte forma:

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{UR}{100} \quad (2.33)$$

Dois aspectos dessa relação (Equação 2.33) devem ser observados. Primeiro a_w é uma propriedade intrínseca do produto enquanto que UR é uma propriedade da atmosfera em equilíbrio com o produto, e segundo, a relação só é válida se o equilíbrio higroscópico estiver estabelecido entre o produto e o seu ambiente.

O equilíbrio higroscópico é atingido quando não há transferência de umidade entre o material e o ar ambiente, ou seja, quando a pressão parcial de vapor de água no produto iguala-se à pressão parcial de vapor do ambiente, neste momento a atividade de água é igual em ambas as fases (GENSKOW et al., 2008). Portanto pode se afirmar que o equilíbrio higroscópico avalia a perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa (ou atividade de água), e está relacionado diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas.

O teor de umidade de equilíbrio é definido como a quantidade de massa de água que o produto contém quando se encontra em equilíbrio termodinâmico (equilíbrio higroscópico) com o ambiente, após ser submetido à determinada condição controlada de temperatura e umidade relativa do ar. O diferencial entre a umidade inicial e a umidade de equilíbrio é definido como potencial de secagem. De outra forma, o produto só poderá ser seco até a umidade de equilíbrio para as condições de temperatura e umidade relativa pré-estabelecidas (CAVALCANTI-MATA, 1997).

Costa (2010), afirma que a disponibilidade de água em materiais higroscópicos, tais como sementes, grãos, frutos e derivados, é adequadamente indicada pela atividade de água (a_w) ou a umidade relativa do ar ambiente e, de acordo com Faria (1998), também descreve a intensidade com que a água destes materiais interage com os vários componentes não aquosos e com as moléculas das substâncias constituintes.

Na indústria a diminuição da atividade de água nos alimentos está relacionada à melhoria da qualidade e estabilidade dos produtos, principalmente com relação ao controle de microrganismos. O conhecimento dos níveis de atividade de água serve como parâmetro de controle, para avaliar em que condições, determinado produto, pode ser armazenado de forma a aumentar sua vida útil, visto que cada produto apresenta um valor ótimo para este parâmetro onde as reações de deterioração são minimizadas (GARCIA, 2004). Estes valores podem variar em uma escala de 0 (produto totalmente seco) a 1 (água pura). Para valores de a_w entre 0,9 e 0,7 é inibido o crescimento da

maioria das bactérias fungos e leveduras. A atividade enzimática nos alimentos é reduzida em a_w abaixo de 0,6 e praticamente cessa em valores abaixo de 0,3 (FELLOWS, 2006). A maior estabilidade dos alimentos se dá na faixa entre 0,2 e 0,4. O gráfico dado pela Figura 2.11 mostra a curva típica da relação entre a_w e as taxas das reações de deterioração dos alimentos.

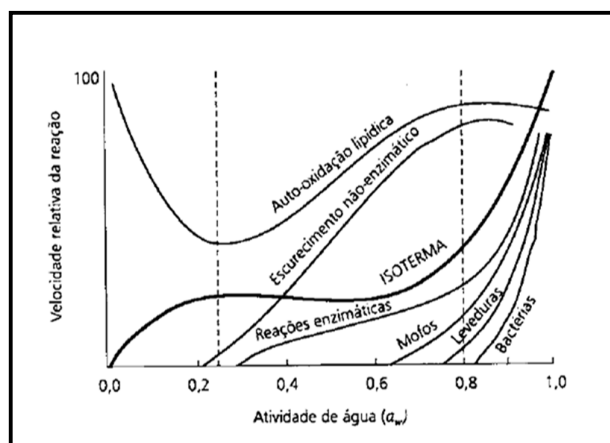


Figura 2.11 - Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos

2.6.1 Isotermas de sorção

Uma forma de prever a estabilidade físico-química de produtos perecíveis, como sementes e grãos, e avaliar a forma de interação deste com a água, é através das isotermas de sorção de umidade que relacionam graficamente o teor de umidade de equilíbrio de um produto *versus* a atividade de água deste ou umidade relativa do ar, para uma determinada condição de temperatura. Mujumdar (2006) estabelece que estas curvas são medidas experimentalmente sob condições isotérmicas e usadas para descrever as propriedades higroscópicas de um produto, sendo, portanto, denominadas curvas de equilíbrio higroscópico. Quando estas curvas estão disponíveis, não há necessidade de se medir o teor de umidade ou a atividade de água do produto, uma vez que as isotermas permitem a dedução destes dados (CAMPBELL, 2000).

As informações resultantes destas curvas servem como parâmetro indicativo de embalagem do produto durante o período de estocagem, como também, fornece informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem (CORRÊA et al., 2000). De acordo com Hall (1980), as curvas de equilíbrio higroscópico são importantes

para definir limites adequados de teor de umidade em um produto, sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente, a fim de controlar a atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto. Portanto, são de fundamental importância no controle de qualidade de produtos perecíveis principalmente após processos de secagem.

A maioria das isotermas são agrupadas em cinco classes, segundo a teoria de BDDT (BRUNAUER, DEMING e TELLER, 1940) e estão representadas na Figura 2.12.

Tipo I: Isotermas do tipo Langmuir caracterizam uma adsorção pura em camada monomolecular.

Tipo II: Isoterma característica de formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato sobre a superfície do sólido. Frequentemente encontrada para sólidos não porosos, sendo típica para produtos alimentícios.

Tipo III: Embora similar ao tipo II, são raramente observadas em sólidos não porosos. Seu formato sugere também adsorção em camadas poli moleculares.

Tipo IV e Tipo V: Refletem a condensação capilar, quando a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida.

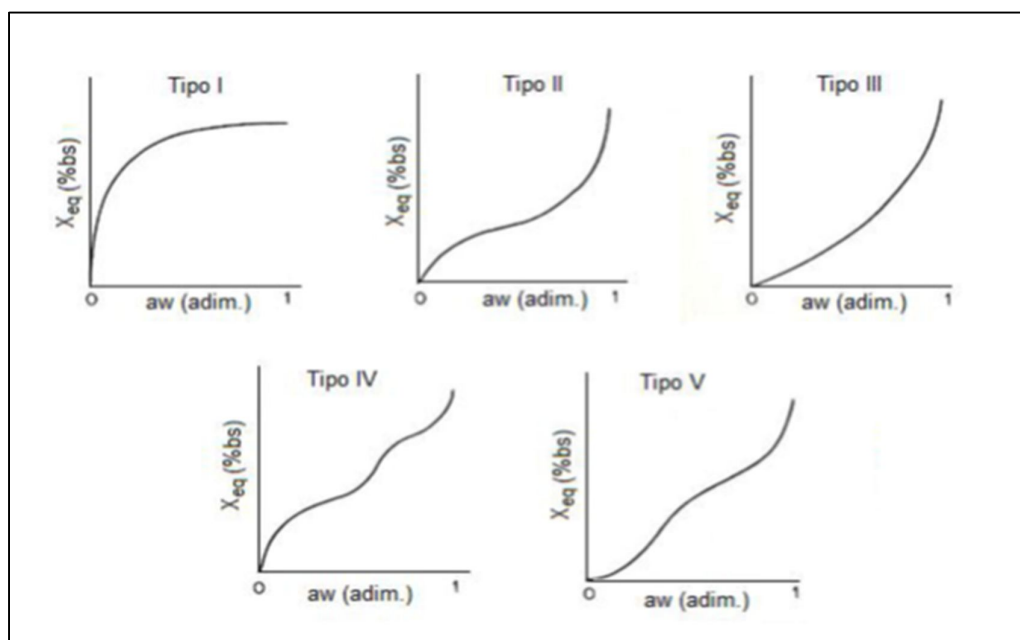
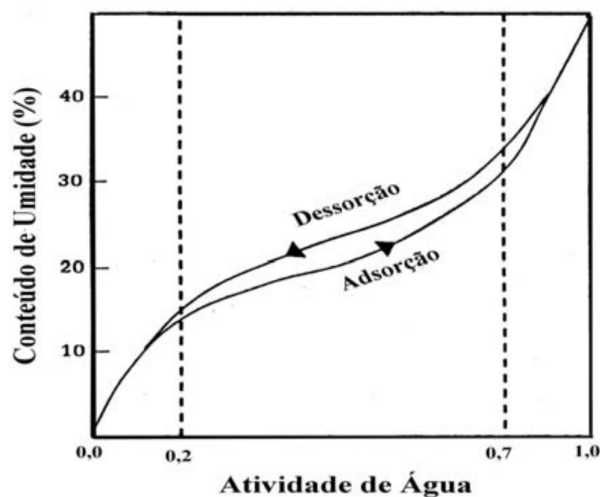


Figura 2.12 – Tipos de Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção ocorrem em duas direções: adsorção e dessorção. Na adsorção moléculas de água são atraídas pela superfície de um sólido resultando em um aumento de massa do mesmo. Este processo ocorre quando a atividade de água é menor que a do ambiente ao seu redor. No entanto, se a atividade no sólido é maior, este tende a perder umidade para o ambiente até que se estabeleça o equilíbrio higroscópico. A este processo chama-se dessorção.

Na Figura 2.13 estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção para um mesmo material. Pela comparação destas curvas constata-se que não se tratam de processos reversíveis devido à histerese observada, onde o teor de umidade na dessorção é sempre maior em relação a adsorção para uma mesma atividade de água. Segundo Lewicki (2009), este ciclo de histerese é obtido em vários tipos de biomateriais e sua forma está relacionada à composição e estrutura destes, a temperatura, ao tempo de armazenamento e ao número sucessivo de ciclos adsorção-dessorção. O autor também relata com detalhes várias teorias acerca da existência deste fenômeno.



Fonte: Park e Nogueira, 1992

Figura 2.13 - Histerese no processo de sorção de umidade em biomateriais

2.6.1.1 Modelos de Isotermas de Sorção

Os dados experimentais coletados durante a construção de isotermas de sorção podem ser ajustados a vários modelos teóricos empíricos ou semi-empíricos. Estes modelos têm sido propostos para expressar o comportamento higroscópico de grãos e sementes.

Os principais critérios usados na escolha de um modelo que descreva a isoterma obtida são o grau de ajuste aos dados experimentais e a simplicidade dos modelos (FURMANIAK, TERZYK e GAUDEN, 2007). Segundo Mulete et al. (2002), existem mais de 200 equações propostas para representar o fenômeno de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas, que diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos.

A "American Society of Agricultural Engineers" (ASAE, 1995) adotou os seguintes modelos como equações padrão para descrever as isotermas de sorção de produtos agrícolas: Chung-Pfost modificado, Henderson modificado, Halsey modificado, Oswin modificado e Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB).

Modelo Chung-Pfost modificado

Chung e Pfost (1967) desenvolveram um modelo semi-empírico para descrever isotermas de sorção baseado na premissa que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o teor de umidade conforme a Equação 2.34.

$$\ln a_w = -\frac{A}{RT} \exp(-BX_{eq}) \quad (2.34)$$

Onde:

R é a constante universal dos gases

T_{ab} é a temperatura absoluta

A e B são parâmetros do modelo

Pfost et al., (1976) modificaram o modelo anterior para avaliar a influência da temperatura sobre os parâmetros A e B. Como resultado é apresentada a Equação 2.35 que é denominada Modelo modificado de Chung-Pfost.

$$X_{eq} = E - F \ln[-(T + C) \ln a_w] \quad (2.35)$$

Onde:

T é a temperatura em °C

C, E e F são parâmetros ajustáveis

Modelo Henderson modificado

A equação empírica desenvolvida por Henderson (1952) é descrita como:

$$\ln(1 - a_w) = -kTX_{eq}^n \quad (2.36)$$

Onde k e n são parâmetros e T é a temperatura absoluta.

O uso do termo referente a temperatura não avalia o efeito desta sobre os parâmetros k e n, por este motivo Thompson e Peart et al. (1968) modificou o modelo de Henderson inserindo constantes relacionadas a temperatura, como pode ser verificado na Equação 2.37.

$$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-K(T + C)} \right]^{\frac{1}{N}} \quad (2.37)$$

Modelo Halsey Modificado

Halsey Desenvolveu um modelo para condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície. Neste modelo, dado pela Equação 2.38, assume-se que a energia potencial das moléculas de adsorção é proporcional às forças de interação entre estas e as moléculas adsorventes que variam com a distância da superfície. Para avaliar o efeito da temperatura o modelo de Halsey foi modificado por Iglesias e Chirife (1976), tendo como resultado a Equação 2.39.

$$\ln a_w = -\frac{A}{RT(X_{eq}/X_m)^r} \quad (2.38)$$

$$\ln(-\ln a_w) = -r \ln X_{eq} + \ln C \quad (2.39)$$

Modelo de Oswin modificado

Oswin (1946), baseado em uma série matemática para curvas de formato sigmoide, desenvolveu o seguinte modelo teórico:

$$X_{eq} = B \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^A \quad (2.40)$$

Sendo B e A parâmetros do modelo

Assim como nos modelos anteriores, Chen e Morey (1989) propuseram uma modificação na equação de Oswin para avaliar a influência da temperatura sobre a absorção de vapor de água por alimentos de acordo com a Equação 2.41.

$$X_{eq} = (B + CT) \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^A \quad (2.41)$$

Onde A, B e C são parâmetros e t é a temperatura em °C

Modelo de GAB

O modelo de GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer) é na verdade uma modificação do modelo de BET (proposto por Brunauer, Emmett, e Teller em 1938), em que Anderson (1946) supôs que o calor de sorção da segunda a nona camada é menor que o calor de condensação, sendo cineticamente e estatisticamente calculada, por de Boer (1953) e Guggenheim (1966) dando origem ao modelo representado pela Equação 2.42:

$$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{[(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]} \quad (2.42)$$

Onde C e K são parâmetros relacionados aos efeitos térmicos de sorção na monocamada e na multicamada respectivamente (MYHARA et al., 1996).

2.6.1.2 Propriedades termodinâmicas de sorção

Propriedades termodinâmicas, como o calor isostérico e a entropia diferencial, são úteis na determinação da quantidade de energia associada à transferência de calor e massa em sistemas biológicos, além de fornecerem informações a respeito da ordem e desordem das moléculas de água durante os processos de sorção (BAPTESTINI, 2011). O conhecimento destas propriedades proporciona uma interpretação teórica dos fenômenos físicos que ocorrem na interface água-sorvente (RIZVI, 2005)

O calor isostérico de sorção pode ser compreendido como a medida da energia de ligação entre as moléculas de água e os sítios de sorção na superfície de um dado produto (WANG e BRENNAN, 1991). Esta energia tende a aumentar conforme o teor de umidade diminui em virtude do estabelecimento de ligações mais fortes com a matriz sólida (PIMENTA, 1997). Portanto, através do calor de sorção, pode-se estimar a quantidade mínima de energia requerida para remover certa quantidade de água, além de permitir algumas deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que acontecem na superfície do produto (MORAES, 2010).

Valente (2011), afirma que o calor de sorção, representa a energia necessária para desidratar um produto até seu valor de monocamada, sendo úteis no projeto de secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura de modo a secar o material em baixos níveis de teor de umidade. Segundo Macminn e Magee (2003) o conhecimento de sua magnitude, em um dado conteúdo de umidade, é usado como indicador do estado em que se encontra a água sorvida em um produto, servindo como medida da estabilidade química, física e biológica de alimentos em certas condições de armazenamento.

A entropia diferencial de sorção está relacionada ao número de sítios ativos de sorção em um determinado nível energético inerente ao material e define o grau de desordem do sistema (McMINN, AL-MUTHHTASEB e MAGEE, 2005 e MADAMBA, DRISCOLL e BUCKLE, 1996). O conhecimento desta propriedade é útil quanto ao fornecimento adequado de energia nos processos de sorção e tem sido utilizada para explicar estes processos em materiais biológicos.

Relacionando devidamente a entalpia e a entropia de sorção, pode-se obter outra propriedade denominada energia livre de Gibbs. Segundo Apostolopoulos e Gilbert (1990) esta propriedade representa a quantidade máxima de energia liberada em processos à temperatura e pressão constantes e que está disponível para realizar

trabalho, se esta quantidade for negativa o processo é dito espontâneo, se for positiva será não espontâneo. Nos processos de sorção a energia livre de Gibbs representa a energia requerida para transferir moléculas de água do estado vapor para a superfície do sorvente ou vice-versa (COSTA, 2010).

Leffer e Grundwald (1963) propuseram uma relação linear entre a entalpia e a entropia diferencial de sorção que fundamenta a teoria da compensação entalpia-entropia também conhecida como teoria isocinética. Esta teoria vem sendo utilizada para avaliar os processos de sorção e sugere que a compensação ocorre em função das mudanças na interação molecular entre soluto e solvente. Dessa forma, quanto mais forte esta interação, associada à entalpia, maior será a ordem no sistema, associado à entropia (FERRO-FONTÁNet al., 1982).

2.6.2 Publicações sobre o comportamento higroscópico de sementes.

Grãos e sementes, por serem produtos higroscópicos tendem a sofrer constantes modificações conforme as condições do ambiente onde são armazenadas. Este comportamento tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, alguns destes trabalhos estão sumarizados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes

Referência	Sementes	Objetivos	Principais Resultados
Smaniotto (2012)	Milho	Obter as isotermas de dessecção dos grãos de milho, ajustar diferentes modelos matemáticos para representar a higroscopicidade e calcular o calor latente de vaporização para este produto.	As isotermas de dessecção obtidas para grãos de milho da cultivar na faixa de temperatura de 10 a 40 °C apresentaram o formato sigmoide, típico de produtos agrícolas. O modelo de Oswin apresentou o melhor ajuste para descrever o fenômeno higroscopicidade dos grãos. O calor latente de dessecção aumentou com o decréscimo do teor de água e diminuiu com o incremento da temperatura para o mesmo teor de água.
Valente (2011)	Linhaça	Obter experimentalmente isotermas de dessecção nas temperaturas de 40, 60 e 80°C, ajustá-las a modelos matemáticos, estimar os calores isotérmicos de dessecção líquidos e integrais, a entropia diferencial de dessecção e prever a energia necessária para a retirada de água das sementes de linhaça.	As umidades de equilíbrio diminuíram como aumento da temperatura para toda faixa de atividade de água (aw) avaliada; Os modelos matemáticos que melhor descreveram a dessecção de umidade para as sementes de linhaça foram os de GAB e Peleg para todas as temperaturas estudadas. Verificou-se que os valores do conteúdo de umidade na monocamada (Xm) estimados pelo modelo GAB diminuíram com o aumento da temperatura e apresentou um valor médio de 2,9 % bs. O calor isotérmico integral de dessecção variou de 104,17 a 47,24 kJ/mol. A entropia diferencial aumenta em função da umidade de equilíbrio (Xeq). A teoria da compensação foi aplicada com sucesso e indicou que o processo de dessecção das sementes de linhaça é controlado pela entalpia.

Tabela 2.9 - Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes (continuação)

Costa (2010)	Jambu	<p>Obter experimentalmente isotermas de adsorção e dessorção, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C ajustando os dados a modelos matemáticos, calcular os calores isostéricos líquidos e integrais, a entropia diferencial de sorção e estimar a energia necessária para a retirada de água das sementes de jambu</p>	<p>Os dados de equilíbrio para a adsorção e dessorção foram adequadamente descritos pelo modelo <i>GAB modificado</i> para todas as temperaturas estudadas.</p> <p>As isotermas de sorção a 20, 35 e 40°C comportaram-se como sendo do tipo II, conforme a teoria BET.</p> <p>O teor de umidade de equilíbrio da monocamada molecular para as sementes praticamente independente da temperatura, situando-se em torno de 5 % bs</p> <p>O calor isostérico integral de dessorção variou de 350,67 a 45,51 kJ/mol para a faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 4 a 20%bs.</p> <p>O calor isostérico integral de adsorção variou de 118 a 44,6 kJ/mol, para a faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 4 a 20%bs.</p>
Goneli (2008)	Mamona	<p>Determinar as isotermas de adsorção e dessorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ambiente, ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados e determinar as propriedades termodinâmicas de sorção.</p>	<p>O modelo de Halsey-modificado é o que melhor representa o comportamento higroscópico;</p> <p>O calor isostérico integral de dessorção variou de 3324 a 2486 kJ/kg, e o calor isostérico integral de adsorção, variou de 3139 a 2479 kJ/kg, para a faixa de conteúdo de umidade estudado;</p> <p>Para um mesmo valor de teor de umidade, os valores do calor isostérico integral de dessorção são maiores que os de adsorção;</p> <p>Ocorre um aumento dos valores da entropia diferencial de sorção com a redução do teor de umidade;</p> <p>Para um mesmo teor de umidade a entropia diferencial de dessorção é maior que a de adsorção;</p> <p>Os processos de dessorção e adsorção da água foram controlados pela entalpia.</p>

Tabela 2.9 - Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes (continuação)

Resende, Corrêa, <i>et al</i> (2006)	Grãos de feijão	Determinar as isotermas de sorção dos grãos de feijão para diversas condições de temperatura e umidade relativa do ar e ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno, bem como obter os valores do calor isostérico de dessecção para o produto.	Baseando-se em parâmetros estatísticos, o modelo de Halsey Modificado é o que melhor representa a higroscopicidade do produto estudado, quando comparado aos modelos tradicionalmente utilizados para descrição deste fenômeno O calor isostérico integral de dessecção, para os grãos de feijão na faixa de umidade de 10,10 a 21,71%bs, varia de 3961 a 2718 kJ/kg.
Fantinstti <i>et al.</i> (2005)	<i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	Estudar as isotermas de sorção para espécies florestais, obtidas a 25°C, e avaliar cinco modelos matemáticos para descrever o comportamento higroscópico das sementes.	As sementes de <i>P. taeda</i> apresentaram teor de umidade de equilíbrio inferiores aos da <i>E. grandis</i> . O melhor ajuste das isotermas de sorção foi alcançado através do modelo de três parâmetros de Langmuir para sementes de <i>Eucalyptus grandis</i> e do modelo de quatro parâmetros de Peleg para sementes de <i>Pinus taeda</i> .
Oliveira, Cavalcanti-Mata, e Duarte (2004)	Feijão macassar Verde	Obter as curvas de dessecção para temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, atividade de água na faixa de 0,10 a 0,85.	Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que as equações propostas por Cavalcanti Mata, Henderson modificado e Oswin modificado foram as que melhor se ajustaram aos dados experimentais de isotermas de equilíbrio higroscópico do feijão macassar verde, para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C e atividade de água de 0,10 a 0,85

2.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A técnica de planejamento de experimentos (*Design of Experiments – DOE*), também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema.

Esta técnica foi desenvolvida após o início da era Industrial, entre 1920 e 1930, por Sir Ronald A. Fisher, durante um trabalho de pesquisa destinado a aumentar a produção agrícola para ajudar a alimentar a crescente população urbana, que foi realizado no *Rothamsted Agricultural Experiment Station*, Londres (RÜFER e RESCHETILOWSKI, 2012; PRVAN e STREET, 2002). Neste período Fisher introduziu sistematicamente os princípios estatísticos para projetar investigações experimentais, incluindo os conceitos de experimentos fatoriais e análise de variância. A técnica apresentada se mostrou inovadora tornando-se objeto de estudo por pesquisadores de renome, que vem contribuindo de maneira significativa sobre projeto e análise de experimentos sendo aplicada em pesquisa e desenvolvimento, controle de qualidade e otimização de processos (MONTGOMERY, 2001; PRVAN e STREET, 2002; RAMANA et al., 2012)

Franek e Jiang (2013), afirmam que o DOE foi desenvolvido a fim de reduzir o número de ensaios experimentais ao mesmo tempo em que se obtém o máximo de informações a partir de seus resultados. Aranda, Jung e Caten (2008), mencionam ainda que com a aplicação desta técnica, é possível se obter melhor precisão nos resultados e que também possibilita aperfeiçoar o processo em estudo, além de permitir examinar um número considerável de fatores e a interação entre estes.

2.7.1 Terminologia empregada em experimentação

Para o melhor entendimento das técnicas de planejamento experimental faz-se necessário a familiarização com a terminologia empregada e alguns conceitos fundamentais conforme segue.

Variáveis de resposta ou variáveis dependentes: São as variáveis que sofrem algum efeito no experimento quando mudanças, provocadas propositalmente, são produzidas nos fatores que regulam o processo. Nos testes, podem existir uma ou mais variáveis de resposta que sejam importantes de avaliar.

Fator, variável de entrada ou variável independente: São etapas pré-determinadas do experimento, alteradas deliberadamente, com a finalidade de avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e com isso determinar os principais fatores do processo.

Fatores de Ruído: são os fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta do experimento. Os fatores de ruído podem mascarar o resultado de um experimento influenciando nos efeitos dos fatores avaliados no planejamento.

Níveis: São as condições de operação das variáveis de entrada (fatores) do processo ou sistema, ou seja, é o grau ou faixa de variação que um fator sofrerá. Ao realizar os experimentos procura-se determinar os níveis ótimos dos fatores com relação às variáveis de entrada.

Efeito: É a alteração na resposta quando um fator tem seu valor mudado de um nível inferior para o superior.

Tratamentos: São as combinações específicas dos níveis dos fatores no experimento. Isto é, cada uma das corridas do experimento representará um tratamento.

Aleatorização: É o processo de definir a ordem dos tratamentos no experimento. Podendo ser através de sorteio ou por limitações específicas do experimento.

Replicação ou Repetição: É o processo de repetir cada um dos tratamentos no experimento. Segundo Montgomery (2001), este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que se transforma em uma unidade básica e determina se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

Matriz de planejamento: É o plano construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores, os níveis e tratamentos do experimento.

2.7.2 Princípios básicos em planejamento de experimentos

Conforme Montgomery (2001), Os princípios básicos de um experimento consistem em: replicação, aleatorização (randomização), e blocagem. Estes princípios estão relacionados ao erro experimental que, segundo Box, Hunter e Hunter(2005), são as variabilidades nas respostas ocasionadas por influencias desconhecidas. Os autores afirmam ainda que estes erros são inevitáveis e ocorrem devido as condições de trabalho, variações provenientes de matéria prima, amostragem e em menor grau podem ser atribuídos a erros de medição.

A réplica de um experimento é o primeiro requisito quando se deseja obter resultados experimentais válidos (KUEHL, 2001) e proporciona as médias para estimar a variância do erro experimental, o que possibilita verificar se as diferenças observadas nos dados são estatisticamente significativas, refletindo o comportamento das observações (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

A aleatorização dos experimentos é realizada para atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes (CHEW, 1957).

A blocagem é uma técnica de projeto que se utiliza para minimizar as variabilidades operacionais, permitindo maior homogeneidade nos experimentos e objetivando aumentar a precisão na análise dos resultados (MONTGOMERY 2001). Na aplicação deste método, deve-se ter conhecimento prévio dos fatores que possam afetar as respostas e dos que não são de interesse ao experimento (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010)

2.7.3 Etapas de condução dos experimentos

Ao se iniciar um experimento, é importante estabelecer o delineamento adequado e o domínio do mesmo evitando assim, possíveis erros e a invalidação dos resultados (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010; MONTGOMERY, 2001). O planejamento adequado evita que efeitos reais possam ser mascarados por erros experimentais e impede que o experimentador possa definir erroneamente a existência de efeitos inexistentes (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005). Neste sentido são estabelecidos alguns procedimentos para condução de experimentos conforme orientação de Montgomery (2001).

Identificação e definição do problema: Nesta fase é importante definir os problemas e os objetivos envolvidos no experimento. Neste caso é comum fazer uma lista destes problemas e de perguntas específicas para que possa ser feita uma enunciação clara destes alcançando uma solução eficiente.

Escolha das variáveis de entrada (fatores de influência) e de seus respectivos níveis: Deve-se considerar os fatores que podem influenciar no processo e que possam ser controlados. Estes fatores são os que o experimentador possivelmente queira variar durante a execução dos experimentos, portanto, é importante verificar como essas variáveis serão controladas nos níveis escolhidos e como eles serão medidos.

Escolha adequada da variável de resposta: Para seleção da variável de resposta deve se ter certeza de que esta proporciona informações reais e úteis ao processo garantindo a objetividade na análise dos resultados.

Delineamento dos experimentos ou Matriz de planejamento: Ao selecionar o delineamento é importante ter em mente os objetivos do experimento. Nesta etapa se define a forma com que o experimento será executado levando em consideração o número de fatores, seus respectivos níveis, tamanho da amostra (número de réplicas) e a sequência de execução dos ensaios.

Execução dos experimentos: Esta etapa deve ser realizada de forma aleatória, garantindo que o resultado do experimento seja independente da ordem na qual ele foi executado para a minimização dos efeitos não controláveis do processo. A aleatorização dos experimentos é realizada para atender aos requisitos dos métodos estatísticos, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes (CHEW, 1957).

Análise dos resultados: Nesta etapa os resultados são analisados com o uso de métodos estatísticos, a fim de que as conclusões estabelecidas sejam objetivas e precisas.

Elaboração das conclusões e recomendações: Feitas a partir da análise dos resultados, as conclusões e recomendações permitirão que decisões sejam tomadas a respeito do processo em estudo. Deve-se também realizar ensaios comprobatórios para validar as conclusões do experimento.

2.7.4 Importância estatística no DOE

Segundo Montgomery (2001), quando um problema inclui dados que estão sujeitos a erros experimentais a metodologia estatística é o único enfoque objetivo de análise. O autor afirma ainda que qualquer problema experimental inclui dois aspectos: o projeto dos experimentos e a análise estatística dos dados. Estes aspectos encontram-se intimamente ligados, pois o método de análise depende diretamente do projeto empregado.

O uso de experimentos estatisticamente planejados permite minimizar a interferência do erro experimental e possibilita o ensaio de vários fatores simultaneamente, definindo claramente a influência dos fatores isolados e a interação destes sobre a resposta. Dessa forma é possível avaliar a existência sólida de efeitos

reais, direcionando corretamente o experimentador (BOX, HUNTER e HUNTER, 2005).

Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) destacam que a atividade estatística mais importante não está na análise dos resultados e sim no planejamento dos experimentos, pois um bom planejamento é capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura. Box, Hunter e Hunter(2005), afirmam ainda que nem mesmo a análise estatística mais sofisticada, pode salvar um experimento que tenha sido mal planejado.

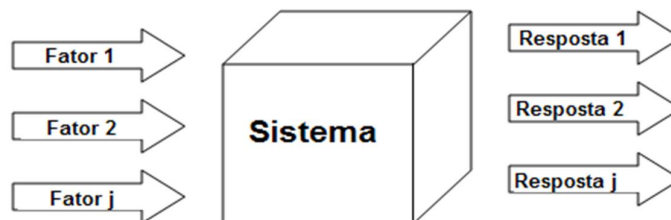
Para dar um enfoque estatístico em um experimento é necessário o conhecimento dos exatos objetivos do mesmo bem como das técnicas de coleta de dados e análise dos resultados. Neste sentido Montgomery (2001) faz as seguintes recomendações acerca do uso de métodos estatísticos em experimentação:

- Conhecimentos não estatísticos do problema- que é imprescindível na escolha dos fatores e de seus níveis bem como na interpretação dos resultados.
- O delineamento experimental deve ser o mais simples possível de forma a se extrair o máximo de informações úteis.
- O experimentador deve ter o discernimento da diferença entre o que é significativo na prática e o que é estatisticamente significativo.
- Reconhecer que os experimentos são geralmente interativos.

2.7.5 Planejamentos fatoriais

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores (RODRIGUES; IEMMA, 2005). De acordo com Montgomery (2001) é uma técnica estatística que permite quantificar os efeitos ou influência de um ou mais fatores, além de ser a única maneira de se determinar interações entre os mesmos.

A Figura 2.14 mostra o esquema de um número de fatores k atuando sobre um sistema, produzindo as respostas R_1, R_2, \dots, R_j . O sistema atua como uma função desconhecida que opera sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz as respostas observadas como saída. O objetivo do planejamento fatorial é descobrir essa função e obter uma aproximação satisfatória para ela. Com o conhecimento desta função poderão ser escolhidas as melhores condições de operação do sistema.



Fonte: Barros Neto, Escarmínio, Bruns (1995).

Figura 2.14 - Sistema representando uma função ligando os fatores às respostas

Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo e estes arranjos determinam a quantidade de ensaios necessários ao experimento. Considerando um planejamento com n níveis e k fatores, a quantidade de experimentos a serem realizados é igual a n^k (BIZI, 2007).

Segundo Box, Hunter e Hunter (2005) o caso mais simples de planejamento fatorial é o que relaciona k fatores em apenas dois níveis para cada fator, são denominados planejamentos fatoriais 2^k . Por conveniência na hora de interpretar os resultados de análise de um projeto fatorial em dois níveis, o valor mínimo de cada variável de entrada corresponde a -1 e o valor máximo a $+1$, estes são chamados valores codificados dos fatores.

A matriz de planejamento representada pela Tabela 2.10, ilustra o planejamento do tipo 2^k , com três fatores (x_1 , x_2 e x_3) cada um, testado com dois níveis (-1 , $+1$), ou seja, representa um planejamento fatorial 2^3 . Nesta matriz as colunas x_1, x_2 e x_3 , representam o conjunto de fatores investigados, as linhas representam as combinações dos níveis de fatores para cada tratamento, e a coluna Y representa a resposta obtida nos tratamentos. A matriz encontra-se na forma padronizada e ilustra o número mínimo de ensaios necessários ao planejamento proposto, para estimação do erro experimental devem ser adicionadas réplicas ao experimento.

Tabela 2.10 - Matriz de planejamento do experimento fatorial 2^3

Ensaio	Fatores			Resposta Y_i
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	-1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	+1	+1	-1	Y_4
5	-1	-1	+1	Y_5
6	+1	-1	+1	Y_6
7	-1	+1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8

Segundo Montgomery et al. (2004) é importante examinar um modelo para prever as respostas em um planejamento fatorial, afirmando ainda, que estas previsões podem ser feitas por meio de ajuste dos dados experimentais a modelos de regressão. Estes modelos devem refletir a interação existente entre os tratamentos e as respostas. Para o planejamento proposto anteriormente (2^3), os dados podem ser ajustados ao modelo de regressão múltipla representado pela Equação 2.43.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \epsilon \quad (2.43)$$

Onde:

x_1, x_2 e x_3 são as variáveis codificadas

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ e β_{123} são os parâmetros do modelo de regressão e ϵ representa o erro aleatório associado à resposta.

2.7.6 Planejamento Box-Behnken

A utilização de planejamentos fatoriais 2^k pressupõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. Isto pode se tornar uma preocupação quando os efeitos não seguem este comportamento. Se a não linearidade for acentuada o ajuste de um modelo de 1ª ordem será inadequado. Nestes casos uma alternativa é optar por planejamentos que resultem em modelos de ordem maior, como o planejamento de Box-Behnken (BBD- Box-Behnken Design) cujos dados experimentais podem se ajustar ao modelo de segunda ordem representado pela Equação 2.44.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_1 x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_2 x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_3 x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \epsilon \quad (2.44)$$

Este delineamento experimental foi proposto por Box e Behnken em 1960, e trata-se de uma classe de projetos fatoriais em três níveis. O terceiro nível envolvido nesta técnica está localizado no centro, entre os níveis codificados (-1) e (+1), e recebe a codificação (0), sendo denominado ponto central.

Montgomery (2001) afirma que o BBD é formado por esquemas fatoriais 2^k com blocos incompletos, sendo eficientes no número de corridas experimentais. Kuehl (2001) destaca que o BBD surgiu pela necessidade de redução ao número de ensaios experimentais envolvidos em um fatorial 3^k , haja vista que nestes planejamentos, assim como em qualquer fatorial completo, enquanto o número de fatores cresce linearmente o número de tratamentos cresce exponencialmente. Por exemplo, fatoriais 3^k com 2 fatores, geram 9 tratamentos, com três geram 27 e com 4 geram 81 tratamentos. Para um BBD com 3 fatores, são necessários somente 15 tratamentos, propiciando uma redução de 12 ensaios em relação ao fatorial completo, sem prejudicar a análise dos dados.

A matriz disposta na Tabela 2.11 ilustra os níveis dos fatores codificados e a combinação de tratamentos necessários a um planejamento Box-Behnken com três fatores.

Tabela 2.11 -Matriz de planejamento Box-Behnken

Ensaio	Fatores			Resposta Y_i
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	0	Y_1
2	1	-1	0	Y_2
3	-1	1	0	Y_3
4	1	1	0	Y_4
5	-1	0	-1	Y_5
6	1	0	-1	Y_6
7	-1	0	1	Y_7
8	1	0	1	Y_8
9	0	-1	-1	Y_9
10	0	1	-1	Y_{10}
11	0	-1	1	Y_{11}
12	0	1	1	Y_{12}
13	0	0	0	Y_{13}
14	0	0	0	Y_{14}
15	0	0	0	Y_{15}

2.7.7 Qualidade do modelo

Segundo Barros Neto, Escarmínio e Bruns (2010) a construção de um modelo para descrever um dado experimento não é suficiente, é preciso, avaliar se este é adequado ao sistema de interesse. Os autores afirmam ainda que o método mais usado para avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância ou ANOVA (*analysis of variance*). Trata-se de uma técnica estatística básica para analisar dados experimentais que subdivide a variação total do conjunto de dados em partes significativas, associadas com fontes específicas de variação, a fim de verificar as hipóteses associadas aos parâmetros do modelo para estimar os componentes de variação (VASCONCELOS 2004). Com esta técnica é possível não só avaliar a eficiência do modelo, mas também a significância estatística dos efeitos sobre as respostas. A análise é feita com base no teste de hipótese, utilizando como estatística do teste a distribuição F.

Os efeitos, suas interações e a ANOVA são facilmente calculados e analisados, levando em consideração a significância estatística dos mesmos, com auxílio de softwares como Statistica e Minitab, dentre outros. Mais detalhes sobre este assunto podem ser verificados em literaturas especializadas como (MONTGOMERY et al., 2004; RODRIGUES E IEMMA, 2005; BOX, HUNTER e HUNTER, 2005; BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2010)

2.7.8 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta (MSR) se baseia no emprego de planejamentos fatoriais e consiste em um grupo de procedimentos matemáticos e estatísticos usados para estudar a relação entre as respostas (variáveis dependentes) e os de fatores (variáveis independentes) envolvidos em um dado processo. Esta metodologia gera um modelo matemático que descreve o processo em estudo e tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. (BOX e DRAPER, 1987; KHURI e CORNELL, 1987). Com a MSR é possível selecionar a combinação de níveis ótimos dos fatores na obtenção da melhor resposta para um determinado processo ou produto.

De acordo com Box e Draper (1987) o modelo que define de um modo geral uma superfície de resposta, a partir da qual é possível encontrar qual condição de

operação leva ao ponto ótimo (máximo ou mínimo) da variável de saída é dado pela Equação 2.45.

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i) + \epsilon \quad (2.45)$$

Onde:

$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i)$ é função que descreve a relação entre Y e as variáveis dependentes e ϵ representa o ruído ou erro observado na resposta Y.

Em geral a forma de relação entre as respostas e as variáveis independentes são desconhecidas. Portanto, o primeiro passo na aplicação da MSR é encontrar uma aproximação adequada para esta relação, possibilitando a obtenção de uma estimativa mais precisa da condição ideal no processo de interesse.

A escolha do modelo para construção da superfície de resposta depende das conclusões sobre a qualidade destes no planejamento proposto. Neste sentido se a resposta é bem modelada por uma função linear, a função de aproximação será um modelo de primeira ordem. Caso haja uma curvatura no sistema então deverá ser usado um polinômio de maior grau como um modelo de segunda ordem.

As principais razões para a utilização desta técnica são:

- Determinar em que condições do experimento os fatores obtêm o melhor resultado para a resposta em questão.
- Conhecer melhor as características das variáveis de resposta, obtendo assim, uma melhoria nas condições de operações de processos sem aumentar os custos na produção.
- Identificar qual o tipo de interação entre as variáveis quantitativas de entrada (tempo, velocidade, temperatura, pressão, etc.) e as de respostas.

2.8 FUNÇÃO DESEJABILIDADE

O método *Derringer e Suich* também conhecido como função desejabilidade consiste otimizar simultaneamente várias respostas de um experimento através de um único procedimento. Neste método cada variável de resposta descrita por um modelo ajustado (\hat{Y}_i) recebe um valor desejado d_j , sendo $0 \leq d_j \leq 1$, onde zero (0) representa um

valor inaceitável e um (1) o valor aceitável (melhor valor), logo pode-se dizer que d_i aumenta à medida que a desejabilidade da resposta aumenta.

Com a especificação das desejabilidades individuais para η respostas o próximo passo é combiná-las em uma média geométrica para obtenção da desejabilidade global (D) conforme a Equação 2.46.

$$D = (d_{j_1} d_{j_2} d_{j_3} \dots d_{j_\eta})^{1/\eta} \quad (2.46)$$

Com a determinação da desejabilidade global, a maximização das η variáveis de respostas se reduz a um único valor. Derringer e suich (1980) destacam que o valor de D aumenta à medida que se estabelece um equilíbrio favorável entre as respostas. Os autores afirmam ainda que se qualquer resposta apresentar um valor inaceitável ($d_j=0$) a desejabilidade global será nula ($D=0$), independente de quão as outras variáveis possam ser desejáveis, o que caracteriza um produto inaceitável. Este fato pode ser observado devido ao uso de média geométrica na definição de D.

A natureza da função desejabilidade depende dos objetivos do experimento, ou seja, depende da importância dos valores obtidos para a resposta. No Anexo A, são propostas funções desejabilidades baseadas nos princípios de maximizar, minimizar ou assumir um valor intermediário para as respostas.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA PRIMA

3.1.1 Identificação, procedência e preparo experimental

A matéria prima utilizada foram sementes de feijão manteiguinha (feijão-caupi), fornecidas pela cooperativa Rede Bragantina, sediada no município de Bragança-Pará. Esta cooperativa atua na produção de grãos dentre outros setores, e abastece o mercado local com seus produtos.

O material fornecido (sementes *in natura*) é proveniente de um único produtor, da colheita de um mesmo local, e receberam os mesmos tratos culturais e de armazenamento. Estes aspectos foram observados com intenção de obter um material o mais homogêneo possível.

Uma amostra representativa das sementes foi retirada para determinação das características do lote (propriedades físicas, centesimais e qualitativas) e do seu potencial higroscópico, o restante foi mantido sob refrigeração com temperatura em torno de 8°C, acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados, impossibilitando a troca de umidade com o ambiente, sendo retiradas destas condições somente as porções necessárias ao desenvolvimento dos estudos fluidodinâmicos e de secagem e para execução do planejamento experimental.

Para realização dos ensaios experimentais de secagem, as sementes passaram por um processo de umidificação visando atingir a umidade no momento da colheita, em torno de 0,24 kg água/kg sólido seco. Dessa forma, o material utilizado em cada experimento, foi imerso em água destilada por 20 minutos e colocado em tecido absorvente para retirada do excesso de água, voltando em seguida para refrigeração, com temperatura em torno de 8°C, por um período de 24 h, após este período uma amostra foi retirada para determinação do teor de umidade e o restante utilizado nos ensaios experimentais.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS SEMENTES

O primeiro passo ao se trabalhar com partículas em leitos móveis é a caracterização física destas. Estas características nos permitem avaliar qual o tipo de leito que pode ser utilizado para determinada partícula, além de avaliar alguns parâmetros e correlações necessários ao processo.

Massa específica aparente, real e densidade Bulk

A determinação da massa específica aparente e real da matéria prima foi realizada por picnometria conforme descrito por Keey (1992) e Webb e Orr (1998). Foram utilizados 3 picnômetros de 25 ml cada e como fluido etanol a 99,5%. Os picnômetros foram devidamente aferidos para obtenção da massa destes e do volume corrigido.

Na determinação da massa específica aparente, definida pela razão entre a massa de sólidos e o volume total das partículas (inclui o volume dos poros e exclui os espaços interpartículas), os picnômetros foram carregados de sementes de feijão de forma homogênea, obtendo-se as massas destes contendo as amostras (picnômetro+amostra). Em seguida adicionou-se, etanol a 99,5% tomando-se a temperatura e a massa do conjunto (picnômetro+amostra+etanol). Este passo foi realizado lentamente, afim de que o etanol ocupe os espaços entre as sementes inibindo sua penetração e interação com a amostra. Neste momento, conhecendo a massa específica do fluido na temperatura dada e com o restante dos dados coletados, foi calculada a massa específica aparente (ρ_{aparente}).

Após a adição do etanol, os picnômetros permaneceram em repouso por um período de 24 h. Neste período, acredita-se que o fluido penetrou nos poros do material sendo necessário completar o volume nos picnômetros e verificar novamente a temperatura e a massa nos mesmos (picnômetro+amostra+etanol), com estes dados foi possível determinar a massa específica real (ρ_{real}), que representa a relação entre a massa de partículas e volume que a estrutura sólida ocupa (exclui poros e espaços interpartículas).

Por meio da Equação 3.1, foram estimadas tanto a massa específica real como a aparente. Nesta equação são necessários dados da massa específica do etanol à

temperatura dada, que foram obtidos com auxílio das tabelas de propriedade físicas em Poling et al. (2008).

$$\rho_p = \frac{m \cdot \rho_{al}}{(V_{pic} \cdot \rho_{al}) - m_{(pi)} + m_{(pf)}} \quad (3.1)$$

ρ_p : massa específica real (ρ_{real}) das sementes ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

m : massa da amostra de feijões (kg)

V_{pic} : volume do picnômetro (m^3)

ρ_{al} : massa específica do álcool à temperatura dada ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

$m_{(pi)}$: massa do picnômetro contendo a amostra (kg)

$m_{(pf)}$: massa do picnômetro contendo a amostra e o etanol (kg)

A densidade *Bulk* do leito, usada na determinação da porosidade do leito é definida segundo Webb e Orr (1998) como a relação entre a massa de sólidos e volume que eles ocupam em um recipiente calibrado (inclui os poros e os espaços interpartículas). Esta propriedade foi estimada com base em 10 medidas experimentais realizadas em provetas de 200 ml segundo metodologia descrita em Jayas e Cenkowski (2006). Pela Equação 3.2 fez-se o cálculo da massa específica *Bulk* do leito.

$$\rho_b = \frac{m}{V_{proveta}} \quad (3.2)$$

ρ_b : massa específica Bulk do leito (kg/m^3)

m : massa da amostra de feijões (kg)

$V_{proveta}$: volume da proveta (m^3)

Porosidade

A porosidade, que expressa a razão entre o volume dos poros da partícula pelo seu volume total, foi estimada empregando a Equação 3.3, baseada na relação entre massa específica aparente e real (KEEY, 1992 e WEBB e ORR, 1998).

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (3.3)$$

A porosidade do leito, associada à condição de leito fixo de partículas foi determinada pela Equação 3.4, que é descrita em função das massas específicas bulk e aparente, conforme proposto por Keeey (1992).

$$\varepsilon_l = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{aparente}} \quad (3.4)$$

Esfericidade

A esfericidade é uma característica importante em processos que envolvem leito de jorro por ter influência direta em parâmetros como queda de pressão do leito, velocidade de mínimo jorro, etc. Para determinação desta característica, foram medidos, com auxílio de um paquímetro, o comprimento (d_1), espessura (d_2) e largura (d_3) (como mostra a Figura 3.1) de 100 grãos de feijão coletadas aleatoriamente. Com a média destas dimensões pôde-se calcular a esfericidade pela Equação 3.5 (MPOTOKWANE et al., 2008; MOHSENIN, 1986).

$$\phi = \frac{(d_1 d_2 d_3)^{1/3}}{d_1} \quad (3.5)$$

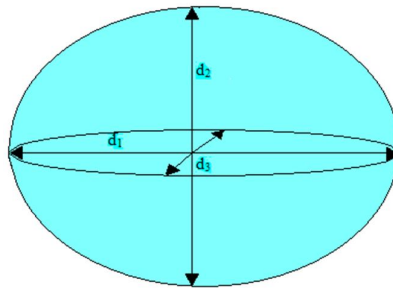


Figura 3.1 – Elipsóide triaxial e seus eixos principais

Diâmetro médio

O diâmetro é tão importante quanto à esfericidade, pois o mesmo está envolvido na determinação de vários parâmetros necessários ao estudo de leito de jorro. A avaliação do diâmetro médio foi realizada seguindo a metodologia das peneiras

padronizadas (FOUST et al., 1982). Neste método foram usadas peneiras série Tyler, colocadas em um agitador da marca Produstest, com rotação de 80 rpm por 15 minutos. Este procedimento foi realizado com 5 repetições utilizando 600g de sementes em cada. O diâmetro médio das partículas foi calculado pela definição de Salter dada na Equação 3.6.

$$\overline{d_p} = \frac{1}{\sum_i^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (3.6)$$

Onde:

$\overline{d_p}$ é o diâmetro médio equivalente de Salter

x_i é a fração mássica retida

d_i é diâmetro médio dos *mesh* das peneiras.

Ângulo de repouso dinâmico

O ângulo de repouso das partículas, que representa a escoabilidade do material foi estimado pelo método do tambor rotativo (WOUTERS E GELDART, 1996; JONG, HOFFMANN e FINKERS, 1999). Neste método as sementes de feijão manteiguinha foram adicionadas ao tambor e homogeneizadas, em seguida lido o ângulo de inclinação formado pelo deslizamento da primeira camada de partículas (Figura 3.2). Foram executadas 10 medidas experimentais para a estimativa do valor médio.

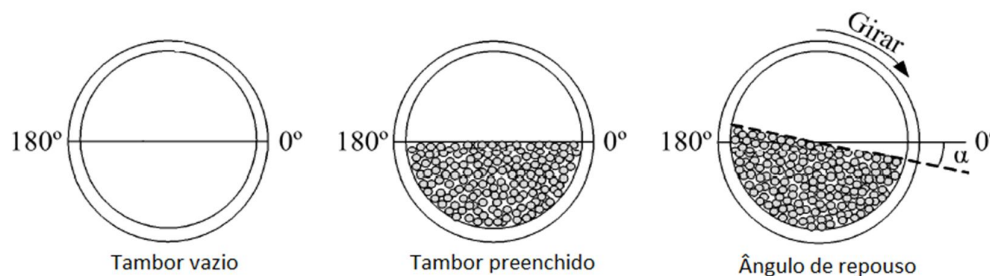


Figura 3.2 – Descrição do método Tambor Rotativo

Conforme recomendado por Jong, Hoffmann e Finkers (1999), as sementes foram classificadas segundo o grau de escoabilidade de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Classificação da escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de repouso (o)	Escoabilidade
>60	Sem fluidez
>60	Coesivo
45 - 60	Fluidez regular
30 - 45	Boa fluidez
10 - 30	Excelente fluidez
<10	Aerado

Classificação segundo Geldart

Com a verificação do diâmetro médio das partículas e a massa específica absoluta, foi possível classificar qualitativamente o material quanto ao comportamento fluidodinâmico com auxílio do diagrama de Geldart (GELDART, 1973).

3.3 PROPRIEDADES QUALITATIVAS DOS GRÃOS

Em se tratando de qualidade de sementes alguns aspectos devem ser avaliados, tais como os componentes físicos e fisiológicos. Os componentes físicos dizem respeito a análise de pureza e ao peso de mil sementes, já os componentes fisiológicos podem ser avaliados por testes de germinação e vigor das sementes.

3.3.1 Componentes físicos

A qualidade física de um lote de sementes é avaliada pela pureza física, devendo ser verificada em uma amostra representativa do lote, pela separação dos seguintes componentes:

- Sementes puras- sementes viáveis pertencentes à cultivar em análise;
- Outras sementes – sementes de outras cultivares ou espécies;
- Material inerte – tudo o que não é semente e está presente na amostra.

Tanto a pureza das sementes de feijão manteiguinha como o peso de mil sementes foram estimados com base nos métodos descritos na RAS (Regras de Análise de Sementes) (BRASIL, 2009). Para a pureza, foram pesadas cerca de 10g de sementes, em balança analítica, em seguida, as sementes viáveis foram separadas do material inerte e sementes de outras espécies. Após a separação cada porção foi novamente

pesada para o cálculo do percentual de pureza em massa, sendo realizadas 10 repetições experimentais para a estimativa do valor médio. O peso de mil sementes foi determinado, usando 10 repetições de 100 sementes e obtendo a massa dessa porção. O lote de sementes utilizado para estimar o peso de mil sementes é proveniente do material viável de sementes do teste de pureza.

3.3.2 Componentes fisiológicos

Os testes de qualidade fisiológica foram realizados com as sementes *in natura* e com as provenientes do processo de secagem, onde foram determinados o poder germinativo e o vigor, sendo o último avaliado pelo índice de velocidade de Emergência (IVE). Estes testes foram conduzidos no Laboratório de Análise de Sementes pertencente à Universidade Federal Rural da Amazônia.

Os ensaios de poder germinativo, feitos em quatro repetições para cada amostra analisada, foram conduzidos em câmara de germinação (marca biomatic) mantida em temperatura de 30°C. Nestes testes foram utilizados papel mata borrão e água destilada como substrato para germinação. Cada repetição foi composta de 50 sementes, semeadas entre papel previamente umedecido em substrato na proporção de 2,5 a massa do papel seco. Este material foi levado à câmara de germinação na forma de rolos de papel por um período de oito dias. Neste período foram realizadas avaliações nos 5º e 8º dias e os resultados obtidos foram expressos em percentagem de plântulas normais germinadas, como recomendado em Brasil (2009).

Na determinação do IVE foram avaliadas quatro repetições de 50 sementes para cada amostra, semeadas em recipientes plásticos contendo areia, sendo feitas irrigações sempre que necessário e efetuadas contagens diárias de plântulas emergidas a partir da semeadura até o oitavo dia. O cálculo do IVE baseou-se na Equação 3.7 proposta por Maguire (1962), que representa o somatório do número de sementes germinadas a cada dia, dividido pelo número de dias decorridos entre a semeadura e a germinação do dia. A areia utilizada neste teste foi preparada segundo Brasil (2009).

$$IVE = \frac{E_1}{t_1} + \frac{E_2}{t_2} + \dots + \frac{E_i}{t_i} \quad (3.7)$$

Onde:

IVE é o índice de velocidade de germinação;

E é o número de plântulas emergidas ocorridas a cada dia;

t é o tempo em dias.

3.4 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

A composição centesimal dos principais constituintes das sementes de feijão *in natura* foi determinada por análises feitas na FEA/UFPA. Os teores de umidade, proteína, resíduo mineral fixam, lipídios são baseados nas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008) e o teor de carboidratos estimado por diferença^(*).

Conteúdo de umidade

A determinação do conteúdo de umidade foi realizada em triplicata em estufa com circulação de ar forçada da marca Quimis, onde foram colocadas as amostras de 5 g do material a 105°C por 24 h. Os cálculos foram realizados com auxílio da Equação 2.1 e os resultados obtidos, expressos em base seca.

Proteína

Para a determinação do teor de proteína no material, foi utilizado o método Kjeldahl clássico (N x 6,25). Para condução dos testes, realizados em triplicata, foram utilizados um sistema digestor modelo TE 10013, marca Tecnal (Brasil) e um destilador de nitrogênio MA-036, marca Marconi (Brasil).

Resíduo mineral fixo

A análise do resíduo mineral fixo, também denominado cinzas, considerado como a parte inorgânica que permanece após incineração de uma dada amostra, foi realizada em triplicata. Nestes experimentos a amostra foi incinerada em mufla elétrica (marca Quimis, modelo 318.24 de controle automático) a 550°C.

(*) Soma-se o teor de umidade da amostra, o teor de proteínas, o resíduo mineral fixo e o teor de lipídeos, subtrai-se o total de 100, o resultado é o percentual de carboidratos

Lipídeos

Baseando-se na técnica de solubilização de lipídeos em solvente apropriado, a extração dos lipídeos do material foi realizada em triplicata em aparelho tipo Soxhlet, utilizando uma bateria de aquecimento CT-340, marca Logen (Brasil) com éter de petróleo como solvente. Os resultados foram expressos em percentual de lipídeos extraídos.

3.5 COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA

O comportamento higroscópico das sementes foi avaliado para obtenção dos dados de umidade de equilíbrio (X_{eq}), nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C, que foram utilizados nos cálculos de razão de umidade dos experimentos de secagem. Isto foi possível após a construção de isotermas de sorção e o ajuste destas isotermas a modelos de sorção.

3.5.1 Obtenção das isotermas de sorção

As isotermas de adsorção e dessorção de umidade do material *in natura* foram obtidas nas temperaturas de 40, 55 e 70°C. Para tanto, foi utilizado o equipamento AQUALAB que permite a medição de uma grande quantidade de dados de umidade de equilíbrio em um pequeno intervalo de tempo. As leituras destes dados são efetuadas após um sinal sonoro, onde os sensores do equipamento indicam que o equilíbrio de transferência de calor e massa foi estabelecido. Esta metodologia experimental também foi utilizada por Chen (2000), Waughon (2006), Francisco, Usberti e Toneli (2007), Costa (2010), entre outros, para avaliar o comportamento higroscópico de produtos biológicos.

Na execução do experimento foi necessário inicialmente determinar a massa de sólido seco do material, em estufa com circulação de ar a 105°C por 24h.

Para a construção da isoterma de adsorção primeiramente foram pesados $1\pm 0,05$ g de semente em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, e colocadas em estufa da marca Quimis, a 70°C, por 24h, para remoção da umidade da amostra, de

(*) bs= base seca (kg de água/ kg de sólido seco)

modo a alcançar valores de atividade de água em torno de 0,20. Em seguida foi preparado um dessecador contendo água em lugar de sílica gel que primeiramente foi colocado em estufa incubadora (marca Quimis e faixa de trabalho de 0 a 50°C), para a condução dos experimentos em temperatura de 40°C. Nas temperaturas de 55 e 70°C o dessecador foi colocado em uma estufa de esterilização e secagem (marca Odonto Bras).

Após o período de 24 h em estufa as amostras foram postas no dessecador e o conjunto levado novamente às estufas estabilizadas nas temperaturas de trabalho para alcançar o equilíbrio térmico. Para cada temperatura utilizou-se 20 amostras. Após o período de estabilização iniciou-se as leituras de atividade de água no equipamento (AQUALAB) que variaram de 0,20 a 0,90. As leituras foram realizadas utilizando uma amostra por vez e em seguida pesadas em balança analítica. Após a coleta destes dados foram construídas as isotermas de adsorção nas temperaturas de 40, 55 e 70°C.

Para a construção das isotermas de dessorção foi realizado o processo inverso, utilizando as mesmas amostras da adsorção, quando estas alcançaram os valores de a_w próximos de 0,90. Nesta etapa os frascos com amostras foram transferidos para um dessecador, contendo sílica gel, que fora acondicionado em estufa, seguindo, novamente para leitura no equipamento e obtenção de suas respectivas massas. As leituras de atividade de água sucederam-se até valores 0,20. O processo completo (adsorção e dessorção) foi conduzido em um tempo médio de 72 h.

3.5.2 Ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de sorção

Os dados experimentais das isotermas de sorção nas temperaturas de 40, 55 e 70°C foram ajustados aos modelos de *Chung-Pfost modificado*, *Halsey modificado*, *Oswin modificado*, *Henderson modificado* e *GAB* sumarizados na Tabela 3.2. As constantes características de cada modelo foram determinadas através da técnica de regressão não-linear utilizando-se o aplicativo Statistica 7.0 através do método Quasi-Newton.

(*) bs= base seca (kg de água/ kg de sólido seco)

Tabela 3.2–Modelos de Isotermas de Sorção

Modelo	Equação
Chung e Pfof modificado	$X_{eq} = E - F \ln[-(T + C) \ln a_w]$
Modelo Henderson modificado	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-K(T + C)} \right]^{\frac{1}{N}}$
Modelo Halsey Modificado	$\ln(-\ln a_w) = -r \ln X_{eq} + \ln C$
Modelo de Oswin modificado	$X_{eq} = (B + CT) \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^A$
Modelo de GAB	$X_{eq} = \frac{X_m CK a_w}{[(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CK a_w)]}$

Os valores do coeficiente de regressão, desvio médio relativo (Equação 3.8), erro padrão da estimativa (Equação 3.9) e a análise dos gráficos de resíduos *versus* conteúdo de umidade de equilíbrio predito foram usados como critério para avaliar a excelência do ajuste dos modelos aos dados experimentais.

$$D_{MR} = \frac{100}{N} \cdot \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (3.8)$$

$$e = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{d_f}} \quad (3.9)$$

Em que, N representa o número de experimentos; d_f os graus de liberdade (número de pontos experimentais obtidos menos o número de constantes no modelo); Y e \hat{Y} são os valores experimentais e preditos, respectivamente. De acordo com Aguerre, Suarez, Viollaz (1986) e Matos e Anadón (1995), um bom ajuste para fins práticos, deve ser considerado para valores de $D_{MR} \leq 10\%$.

3.5.3 Propriedades termodinâmicas de sorção

Após a verificação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio higroscópico, foram obtidos através deste, dados de atividade de água para teores de umidade entre 4 e 0,24 bs^(*). Com estes dados puderam-se estimar os calores isostéricos líquidos de sorção (q_{st}) para as sementes de feijão manteiguinha, obtidos através dos resultados da linearização da equação de Clausius-Clapeyron (Eq. 3.10) (VAN DEN BERG e BRUIN, 1981; WANG e BRENNAN, 1991), plotando-se valores

(*) bs= base seca (kg de água/ kg de sólido seco)

de $\ln(a_w)$ contra $(1/T)$ para teores de umidade constantes, nas diferentes temperaturas de trabalho (40, 55 e 70°C), obtendo-se assim, retas com coeficientes angulares $(-q_{st}/R)$. O valor de $R=8,314 \text{ J/molK}$.

$$\ln(a_w) = -\frac{q_{st}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (3.10)$$

Em que C é a constante de integração (adim.)

Com a determinação dos valores de q_{st} , os calores integrais, Q_{st} , são estimados pela Equação 3.11, conhecendo-se o valor médio da entalpia de vaporização da água pura (λ_{vap}), para a faixa de temperatura de interesse.

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (3.11)$$

A entalpia de vaporização da água, na temperatura média de trabalho, foi obtida a partir da Equação 3.12, com T em graus Celsius (MESSE, 2003).

$$\lambda_{vap} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \cdot 10^{-5} T^2, \quad R^2 = 0,999 \quad (3.12)$$

Assim como na determinação de q_{st} , a entropia diferencial de sorção foi verificada a partir do coeficiente linear (S_d/R) da Equação 3.13, que foi estimado plotando-se $\ln(a_w)$ contra $(1/T)$, para teores de umidade constantes (AGUERRE, SUAREZ E VOLLAZ, 1986).

$$-\ln(a_w) = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (3.13)$$

A energia livre de Gibbs nos processos de sorção foi obtida pela relação linear entre q_{st} e S_d (Eq. 3.14). Através desta relação também se determinou os valores da temperatura isocinética (T_B) que representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa.

$$q_{st} = T_B(S_d) + \Delta G \quad (3.14)$$

A teoria da compensação entalpia entropia foi analisada comparando os valores obtidos para a temperatura isocinética (T_B) com a média harmônica das temperaturas (T_{hm}), sendo esta calculada pela Equação 3.15. Este procedimento foi executado com a intenção de validar a teoria da compensação através do teste recomendado por Krug, Hunter e Grieger (1976a, 1976b). Se $T_B > T_{hm}$ a entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado por entropia (GOULA et al., 2008).

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3.15)$$

3.6 ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM LEITO DE JORRO

Os ensaios experimentais foram realizados em leito de jorro convencional (cônico-cilíndrico) construído em escala laboratorial. Com relação à configuração, a parte cilíndrica possui 16 cm de diâmetro interno, 80 cm de altura, com base cônica de 12 cm de altura, diâmetro interno superior e inferior de 16 cm e 2,54 cm respectivamente, e ângulo de 60° , como pode ser verificado na Figura 3.3.

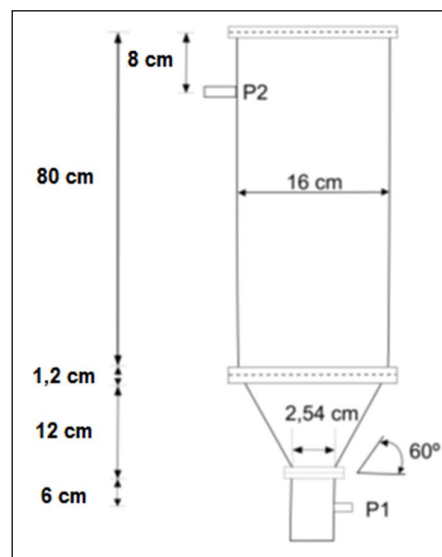


Figura 3.3 - Configuração do leito de jorro convencional

A Figura 3.4 ilustra o sistema experimental instalado no Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas da FEQ/UFPA, utilizado nos ensaios de fluidodinâmica e secagem das sementes de feijão manteiguinha. Neste sistema, o leito foi construído em resina acrílica formado pela coluna cilíndrica (12) e a base cônica (11). O fluxo de ar necessário à movimentação das sementes de feijão manteiguinha é fornecido por um soprador centrífugo de 4 CV (1) e transportado até o leito por uma tubulação de ferro galvanizado de duas polegadas de diâmetro interno que possui na sua extensão uma válvula globo (2) (para o ajuste do fluxo de ar), um trocador de calor (3), uma placa de orifício (5) de 3mm de espessura, um leito de sílica gel (7), um conjunto de resistências elétricas em série (8) controladas por um variac (13), e um termopar (10) utilizado para monitorar a temperatura do ar de entrada no leito.

Ainda com relação ao sistema experimental, o aquecimento do ar é realizado por meio de resistências elétricas e sua refrigeração através do trocador de calor que tem como fluido refrigerante água de abastecimento à temperatura ambiente. As tomadas de pressão na linha (4), na placa de orifício (6) e no leito (9) são obtidas por meio de manômetros diferenciais de tubo em forma de U (14), utilizando como fluidos manométricos, mercúrio, água destilada e tetracloreto de carbono, respectivamente.

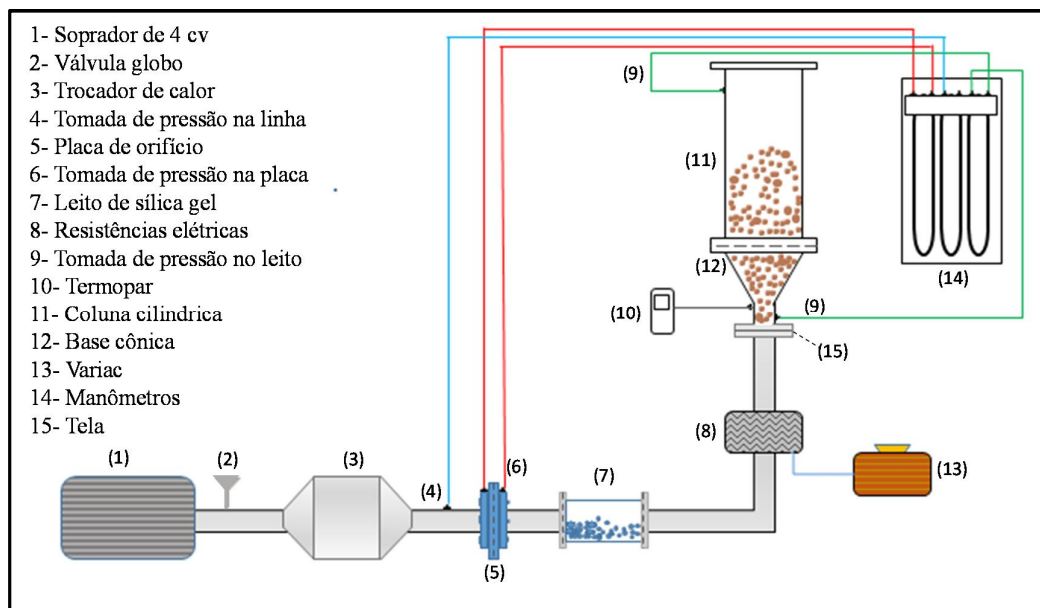


Figura 3.4 – Sistema experimental com leito de jorro convencional

O ajuste da vazão do ar, realizado através da válvula globo, foi medido por meio de leituras de queda de pressão estática, na linha e na placa de orifício, que foram aplicadas à Equação 3.16, conforme proposto por Ower e Pankhurst (1977).

$$Q_m = 2,7099 \frac{\Delta H_{PO}^{1/2}}{(273 + P_{BL})} - 0,8546 \left[\frac{\Delta H_{PO}^{3/2}}{(P_1 + P_{BL})(273 + T_{ar})^{1/2}} \right] \quad (3.16)$$

Onde:

Q_m é a vazão mássica (kg/min);

T_{ar} é a temperatura do ar na entrada ($^{\circ}\text{C}$);

P_{BL} é a pressão barométrica local (mmHg);

P_1 é a pressão estática a montante da placa de orifício (cmH₂O);

ΔH_{PO} é a queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O).

O leito possui ainda uma tela (15) que serve de suporte às partículas. Dessa forma, foi necessário realizar um ensaio com o leito vazio para determinar o valor da queda de pressão no leito devido à tela. Este valor foi descontado dos valores obtidos quando o leito estava carregado de sementes.

3.6.1 Estudo fluidodinâmico das sementes de feijão manteiguinha

Para se estabelecer as melhores condições operacionais do equipamento foi necessário estimar os parâmetros fluidodinâmicos tais como: velocidade de mínimo jorro (U_{ms}), queda de pressão máxima (ΔP_M), queda de pressão no jorro estável (ΔP_S) e queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms}), que foram verificados com o auxílio da curva fluidodinâmica do processo, construídas plotando-se a velocidade do ar (U) pela queda de pressão no leito (ΔP_L). Segundo Costa (2010) estes parâmetros são geralmente considerados como indicativos do comportamento dinâmico do leito e podem ser empregados como uma forma de monitorar o processo. Portanto, foram feitos alguns ensaios no leito para diferentes quantidades de material, 1500 g, 1800 g e 2000 g, obtendo-se a curva fluidodinâmica para cada carga empregada. Estes ensaios foram realizados com o material *in natura* e em temperatura ambiente de 27°C .

As curvas foram obtidas realizando-se várias medições de vazão crescente do ar de entrada, em função da queda de pressão no leito e altura de sólidos, até o ponto de

jorro instável. Este procedimento foi repetido para as medidas de vazão decrescente, até a interrupção completa da vazão do ar. Pelos dados coletados durante os ensaios foram construídos gráficos de queda de pressão em função da velocidade do ar que caracterizam as curvas fluidodinâmicas conforme descrito por Mathur e Epstein (1974).

Os parâmetros fluidodinâmicos obtidos pela curva característica de jorro foram: queda de pressão máxima no leito de jorro (ΔP_M), velocidade de mínimo jorro (U_{ms}), queda de pressão no jorro estável (ΔP_s) e queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms}). Os valores destes parâmetros foram comparados com os valores obtidos pelas correlações propostas na literatura e apresentadas nas Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6. As correlações apresentam condições de contorno que se aproximam das condições experimentais deste trabalho. Em seguida, foi calculado o desvio relativo (D_R) entre estes valores, conforme mostra a Equação 3.17:

$$D_R = \frac{|valor\ te\acute{o}rico - valor\ experimental|}{valor\ experimental} 100 \quad (3.17)$$

Tabela 3.3 - Correlações utilizadas para queda de pressão máxima

Autor	Equação
Manurung (1964)	$\frac{-\Delta P_M}{H\rho_b g} = \left[\frac{6,8}{\text{tg } \gamma} \left(\frac{D_0}{D_c} \right) + 0,80 \right] - 34,4 \frac{d_p}{H}$ (2.8)
Asenjo et al. (1977)	$-\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 2,28 \cdot \exp\left(-0,312 \frac{H}{D_c}\right)$ (2.10)
Markowski e Kaminski (1983)	$\frac{\Delta P_M}{\rho_b g H} = 1 + 6,65(Ar^{-0,2}) \left[\left(\frac{H}{D_0} \right)^{1,2} \right] \left\{ \text{tg} \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{0,5} \right\}$ (2.11)

Tabela 3.4 - Correlações utilizadas para queda de pressão no mínimo jorro

Autor	Equação
Mukhlenov e Gorshtein (1965)	$\frac{\Delta P_{ms}}{H\rho_b g} = \frac{7,68 \left(\text{tg} \frac{\gamma}{2} \right)^{0,2}}{Re_0^{0,2} \left(\frac{H}{D_0} \right)^{0,33}}$ (2.22)
Malek e Lu (1965)	$\Delta P_{ms} = \frac{2Mg}{3A_{cil}}$ (2.23)
Sampaio (1984)	$\Delta P_{ms} = \frac{2}{3} \rho_b g H$ (2.25)

Tabela 3.5–Correlações utilizadas para queda de pressão no jorro estável

Autor	Equação
Yokogawa e Isaka (1971)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0,14} \left(\frac{D_c - D_0}{H}\right)$ (2.17)
Olazar et al. (1994)	$-\frac{\Delta P_s}{\rho_b g H} = 3,85 \times 10^{-2} \left(\frac{H}{D_0}\right)^{0,12} \left(\frac{D_c}{D_0}\right)^{0,69} Re_{ms}^{0,31}$ (2.19)
	$-\Delta P_s = (-\Delta P_{je})_{cone} + (-\Delta P_{je})_{cilindro}$ (2.20)
San Jose et al. (1996)	$\left(\frac{-\Delta P_s}{(H - H_c)\rho_b g}\right)_{cil.}$ $= 3,85 \cdot 10^{-2} \left[\frac{(H - H_c)}{D_0}\right]^{0,12} \left(\frac{D_c}{D_0}\right)^{0,69} Re_{ms}^{0,31}$ $\left(\frac{-\Delta P_s}{H_c \rho_b g}\right)_{cone} = 1,20 [\tan(\gamma/2)]^{-0,11} (Re)_{jm}^{0,06} (H_c/D_0)^{0,08}$

Tabela 3.6–Correlações utilizadas para velocidade no mínimo jorro

Autor	Equação
Mathur e Gishler (1955)	$U_{ms} = \left(\frac{d_p}{D_c}\right) \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{1/3} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{1/2}$ (2.26)
Brunello et al. (1974)	$U_{ms} = 0,663 d_p^{0,741} H_0^{0,592} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{1/2}$ (2.28)
Uemaki et al. (1983)	$U_{ms} = 0,977 \left(\frac{d_p}{D_c}\right)^{0,615} \left(\frac{D_0}{D_c}\right)^{0,274} \left[2gH \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f}\right]^{0,324}$ (2.30)

Após análise dos resultados fluidodinâmicos obtidos e comparação com as correlações foi possível determinar a carga de operação no leito, levando-se em conta a dinâmica das partículas, estabilidade e quantidade de matéria prima. Em seguida esta carga (*) foi umidificada conforme estabelecido no item 3.1.1, e novos ensaios fluidodinâmicos foram realizados nas temperaturas de 40, 55 e 70°C, visando determinar as condições de operação do leito garantindo assim, sua estabilidade.

(*)Foi definida a carga de 1800g

3.7 CINÉTICA DE SECAGEM EM LEITO DE JORRO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA

Após a determinação das condições de operação do leito com a carga umidificada, foram realizados ensaios de cinética de secagem nas temperaturas de 40 e 70°C^(*) e com velocidade do ar de secagem para cada temperatura em 0,883 e 1,023 m/s^(**), durante um período de 4 h, totalizando quatro ensaios.

Para dar início aos ensaios, o sistema experimental, ainda com o leito vazio, foi devidamente ajustado na velocidade do ar e temperatura de interesse, de modo que garantisse uma fluidodinâmica estável. Após os ajustes, o leito foi carregado com as sementes umidificadas e durante o período de secagem (nas condições estabelecidas), a umidade do material foi monitorada em intervalos pré-definidos, nos quais se retirou amostras em duplicatas pela parte superior do leito com auxílio de uma “concha coletora”. As amostras foram pesadas em balança analítica e transportadas em um dessecador para uma estufa com circulação de ar forçada, onde permaneceram por 24 h sob temperatura de 105°C, para determinação da massa de sólido seco e do teor de umidade, que fora calculado pela Equação 2.1. A massa de sementes retiradas não influenciou na dinâmica das partículas no leito.

Com a obtenção dos dados de secagem, foram determinados os valores de razão de umidade com auxílio da equação 2.7. Estes valores foram plotados em função do tempo para construção das curvas características de secagem (normalizadas), conforme descrito no item 2.4.2.

Os pontos experimentais das curvas de cinética de secagem foram ajustados através dos modelos empíricos sumarizado na Tabela 3.7. Os ajustes foram realizados, por uma estimativa não linear, utilizando o método Quasi-Newton, com auxílio do software *Statistica*® 7.0. A escolha do modelo que melhor se adequou aos dados de cinética foi realizada com base nas estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), desvio médio relativo (D_{MR}), erro padrão da estimativa (e) e pela análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (se aleatória ou tendenciosa).

(*) Temperaturas definidas de acordo com o planejamento

(**) Velocidades que garantem a estabilidade do leito nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C

Tabela 3.7–Modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de secagem

Modelo	Equação
Lewis ou Newton	$X_R = \exp(-kt)$ (3.18)
Page	$X_R = \exp(-kt^n)$ (3.19)
Henderson e Pabis	$X_R = a \exp(-kt)$ (3.20)
Wang e Singh	$X_R = 1 - at + bt^2$ (3.21)
Aproximação por difusão	$X_R = a \cdot \exp(-Kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$ (3.22)
Handerson	$X_R = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t)$ (3.23)
Midilli	$X_R = a \exp(-kt^n) + bt$ (3.24)

X_R dado pela equação 2.7

3.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Segundo Costa (2010) as técnicas de planejamento experimental, baseadas em princípios estatísticos, possibilitam avaliar os efeitos conjunto de vários fatores sobre a variável de resposta de interesse permitindo que o experimento seja realizado de forma organizada, executando um número mínimo de experimentos, além de extrair o máximo de informações úteis do sistema em estudo.

Um dos primeiros passos a se seguir no planejamento de experimentos é a determinação das variáveis de entrada (fatores) que possivelmente interferem nas respostas. Portanto, com o intuito de examinar a influência da secagem das sementes de feijão manteiguinha nas respostas: razão de umidade (X_R), percentual de germinação (G) e IVE, foram definidos como fatores a temperatura (T_{ar}), velocidade do ar de secagem (U_{ar}) e o tempo de secagem (t).

Devido à sazonalidade do material optou-se por um planejamento do tipo Box-Behnken, tendo em vista que esta técnica nos permite trabalhar com 3 níveis dos fatores em um número reduzido de ensaios experimentais, admitindo uma certa economia sem comprometer a qualidade do experimento (FERREIRA et al. 2007).

3.8.1 Determinação dos níveis do experimento

Após se estabelecer as variáveis de entrada e a técnica de planejamento, o próximo passo é a obtenção dos valores reais dos níveis, já que os valores codificados são estabelecidos de acordo com a técnica empregada. Pelo planejamento proposto, as variáveis de entrada receberam codificações em três níveis diferentes de variação: (-1),

(0) e (+1) de acordo com a Tabela 3.9. Para definição dos valores reais de planejamentos com estes níveis codificados de variação, primeiro se estabelece o valor real dos níveis (+1) e (-1) e o (0), denominado de ponto central, é obtido pela média aritmética dos níveis máximo e mínimo.

Os valores dos níveis de temperatura e tempo de secagem foram determinados de forma que o material não sofresse dano, optando-se, em trabalhar nos níveis de 40, 55 e 70°C e tempo de 2, 3 e 4 h. A literatura recomenda que a temperatura durante a secagem de sementes de feijão fique em torno de 50°C (SHAU-HUA, 1989). Peske e Villela (2003) afirmam ainda que a secagem de feijão não deva ultrapassar 60°C, para secadores operando no método intermitente lento onde a semente é submetida à ação do ar em intervalos de tempo pré-definidos. Contudo, o nível de 70°C foi escolhido propositalmente para verificar a possibilidade de secagem de feijões manteiguinha em níveis altos de temperatura, uma vez que a secagem em leito de jorro possibilita um bom contato fluido-partícula em intervalos de tempo relativamente curtos e sem perdas na qualidade do material.

Os níveis aplicados para velocidade do fluido de secagem foram determinados após análise das curvas fluidodinâmicas nas temperaturas de secagem pré-estabelecidas (para carga de operação umidificada). Este procedimento foi seguido para garantir que a escolha destes níveis não descaracterizaria o leito e que seriam suficientes para a manutenção do jorro (estabilidade).

Tabela 3.8 - Valores codificados e originais para as variáveis de entrada

Variáveis originais (notação)	Variáveis codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura do ar (T_{ar})	X_1	°C	40	55	70
Tempo de secagem (t)	X_2	h	2	3	4
Velocidade do ar (U_{ar})	X_3	m/s	0,883	0,953	1,023

3.8.2 Determinação das respostas

A determinação da variável X_R (razão de umidade adimensional) foi obtida pela Equação 2.5 expressa no item 2.4.2. Os valores de razão de umidade utilizados na equação citada anteriormente foram determinados com auxílio da Equação 2.7.

As respostas, percentual de germinação e o índice de velocidade de emergência, foram avaliados conforme metodologia descrita no item 3.3.2, seguindo recomendações das Regras para Análise de Sementes do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2009).

De acordo com o planejamento proposto e conforme descrito no item 2.7.6 foi estabelecida a matriz de planejamento disposta na Tabela 3.8, que se encontra na forma padronizada de acordo com Box, Hunter e Hunter (2005), onde podem ser verificados os níveis codificados das variáveis de entrada. Esta matriz contém todas as possíveis combinações entre os níveis das variáveis de estudo que contribuirão para determinar seus efeitos e interações sobre as respostas em questão. Para minimizar o erro, os ensaios foram realizados de forma aleatória.

Tabela 3.9 - Matriz de Planejamento

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X _R	G	IVE
01	-1	-1	0	X _{R1}	G ₁	IVE ₁
02	1	-1	0	X _{R2}	G ₂	IVE ₂
03	-1	1	0	X _{R3}	G ₃	IVE ₃
04	1	1	0	X _{R4}	G ₄	IVE ₄
05	-1	0	-1	X _{R5}	G ₅	IVE ₅
06	1	0	-1	X _{R6}	G ₆	IVE ₆
07	-1	0	1	X _{R7}	G ₇	IVE ₇
08	1	0	1	X _{R8}	G ₈	IVE ₈
09	0	-1	-1	X _{R9}	G ₉	IVE ₉
10	0	1	-1	X _{R10}	G ₁₀	IVE ₁₀
11	0	-1	1	X _{R11}	G ₁₁	IVE ₁₁
12	0	1	1	X _{R12}	G ₁₂	IVE ₁₂
13	0	0	0	X _{R13}	G ₁₃	IVE ₁₃
14	0	0	0	X _{R14}	G ₁₄	IVE ₁₄
15	0	0	0	X _{R15}	G ₁₅	IVE ₁₅

3.8.3 Análise das respostas

Com a determinação experimental das variáveis de resposta pode-se analisar os efeitos produzidos pelos fatores (variáveis de entrada) e se estes foram estatisticamente influentes, obtendo-se, dessa forma, modelos representativos do processo para cada uma das respostas consideradas. Para determinação dos parâmetros estatísticos (Teste F e Probabilidade) que testam a qualidade do modelo contou-se com o auxílio do *software Statistica 7.0*.

Para a representação da condição ótima considerando cada variável de resposta individualmente, aplicou-se a técnica de superfície de resposta ou metodologia de

superfície de resposta (MSR). Segundo Faria e Rocha (2000) esta técnica é empregada na otimização de processos que apresentam um número considerável de variáveis de entrada capazes de influenciar as respostas, permitindo a identificação dos fatores que afetarão o processo em análise.

A determinação da condição ótima considerando simultaneamente as três respostas em análise foi estimada aplicando o conceito de Função Desejabilidade Global (D), conforme descrito em Akhnazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICA, QUALITATIVA E CENTESIMAL DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA

4.1.1 Resultados da caracterização física das sementes *in natura*

A caracterização física de produtos granulares é de fundamental importância ao estudo de secagem em leitos móveis, uma vez que com estas informações é possível determinar o tipo de equipamento recomendado a ser utilizado e as condições de operação deste para um efetivo controle de qualidade do material.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados sobre as propriedades física das sementes de feijão manteiguinha *in natura*, bem como os parâmetros estatísticos da variabilidade e precisão dos ensaios. Com base nestes resultados observou-se que os valores médios estimados para cada propriedade apresentavam valores baixos tanto para o erro padrão da média como para os coeficientes de variação. Segundo Gomes (1987), estes valores são considerados satisfatórios por apresentarem coeficiente de variação abaixo de 10%.

O valor da massa específica absoluta dos feijões apresentou valor superior aos obtidos por Santos et al. (2013), em seus trabalhos com as variedades de caupi itam e xique-xique, e que os valores de esfericidade obtidos foram bem semelhantes. Constatou-se também que a relação entre as massas específicas (bulk<aparente<absoluta) seguem o comportamento citado por Keey (1992).

O valor médio obtido para o ângulo de repouso indicou que o material apresenta boa fluidez de acordo com a classificação de Jong, Hoffmann e Finkers(1999) (Tabela 3.1), favorecendo não somente as condições de escoabilidade como também a dinâmica do leito de jorro. Estes resultados estão em conformidade com os apresentados por Medeiros et al. (2005) em seu trabalho com feijões verdes de *Vigna unguiculata* L. Walp.

Tabela 4.1 - Caracterização física das sementes de feijão manteiguinha *in natura*

Propriedade (Unidade)	Valor médio±erro padrão da média	Coefficiente de variação (%)
Massa específica absoluta (g/cm ³)	1,331±0,0104	0,79
Massa específica aparente (g/cm ³)	1,304±0,0026	0,19
Porosidade da partícula (adim)	0,021	–
Massa específica <i>bulk</i> (g/cm ³)	0,822±0,0138	1,68
Esfericidade (adim)	0,77±0,0158	2,05
Ângulo de repouso (°)	31,87±0,8345	2,62
Diâmetro médio de Sauter (mm)	4,238±0,0022	0,05

4.1.2 Resultados da caracterização centesimal das sementes *in natura*

Os resultados da composição centesimal, apresentados na Tabela 4.2, são valores médios dos ensaios realizados em triplicata com a indicação do desvio padrão da média e do coeficiente de variação. Estes resultados confirmam a homogeneidade dos ensaios experimentais para as sementes de feijão manteiguinha por possuírem valores menores que 10%.

Tabela 4.2 - Resultados da composição centesimal das sementes de feijão manteiguinha.

Análise	Valor médio ±erro padrão da média	Coefficiente de variação (%)
Umidade (bs) ^(*)	0,1583 ±0,032	2,02
Proteína (%)	21,79 ±0,24	1,12
Resíduo Mineral Fixo (%)	2,76 ± 0,06	2,27
Lipídios (%)	3,28 ±0,04	1,29
Carboidratos ^{**} (%)	56,45 ±0,24	0,43

**Obtido por diferença

O teor de proteína determinado foi menor do que o obtido por Gomes et al. (2012) para a mesma cultivar (23,12%). Contudo, está dentro da faixa de 19,5 a 26,1%

correspondente aos valores obtidos por vários autores, em diferentes variedades de caupi (GIAMI, 2005; PREET e PUNIA,2000; CASTELLÓN et al., 2003; FROTA, SOARES e ARÊAS, 2008). O conteúdo de lipídeo está em conformidade com os dados apresentados por Maia (2000) e um pouco acima do mencionado por Oluwatosin (1998), Preet e Punia (2000) e Frota, Soares e Arêas (2008) que apresentava em seus trabalhos valores entre 1,5 e 2,2%.O valor médio obtido para o resíduo mineral fixo (cinzas) está em conformidade com o discutido por Frota, Soares e Arêas (2008) e segundo o mesmo autor, resulta em um valor menor do que os obtidos na literatura. Para o teor de carboidratos, o resultado é compatível aos valores obtidos Neves et al. (2003) e superior aos dados de Salgado et al. (2005).

Os valores divergentes encontrados entre as sementes de feijão manteiguinha analisadas e os dados disponíveis na literatura são típicos de leguminosas e estão relacionados às diferentes cultivares analisadas, condições e locais de cultivo, além do melhoramento genético.

4.1.3 Resultado das propriedades qualitativas das sementes *in natura*

Os resultados obtidos para as propriedades qualitativas das sementes *in natura* estão sumarizados na Tabela 4.3. Trata-se dos valores médios de ensaios realizados em quatro repetições com a indicação do erro padrão da média e o coeficiente de variação, que por sua vez apresentaram valores baixos (<10%) indicando que os dados são considerados satisfatórios na condução de pesquisas utilizando produtos agrícolas. A Figura4.1apresenta o desenvolvimento das sementes durante a experimentação para o percentual de germinação e o IVE.

Tabela 4.3 – Resultados das propriedades qualitativas das sementes de feijão manteiguinha

Propriedade (Unidade)	Valor médio \pm erro padrão da média	Coefficiente de variação (%)
Pureza (%)	97,06 \pm 1,92	2,04
Peso de mil sementes (g)	5,569 \pm 0,13	2,42
Germinação (%)	98,50 \pm 1,29	1,31
IVE (adim)	16,96 \pm 0,69	4,06



Figura 4.1–Ensaio de germinação e IVE após o 5º dia de germinação e emergência

4.2 CLASSIFICAÇÃO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA SEGUNDO GELDART

Ao relacionar a massa específica absoluta e o diâmetro médio das partículas segundo Geldart (1973) verificou-se que o material pode ser classificado como pertencente ao grupo D, como está indicado pelas linhas vermelhas na Figura 4.2. Com isso, admite-se a utilização de leito de jorro para processos em leitos móveis com contato gás-sólido.

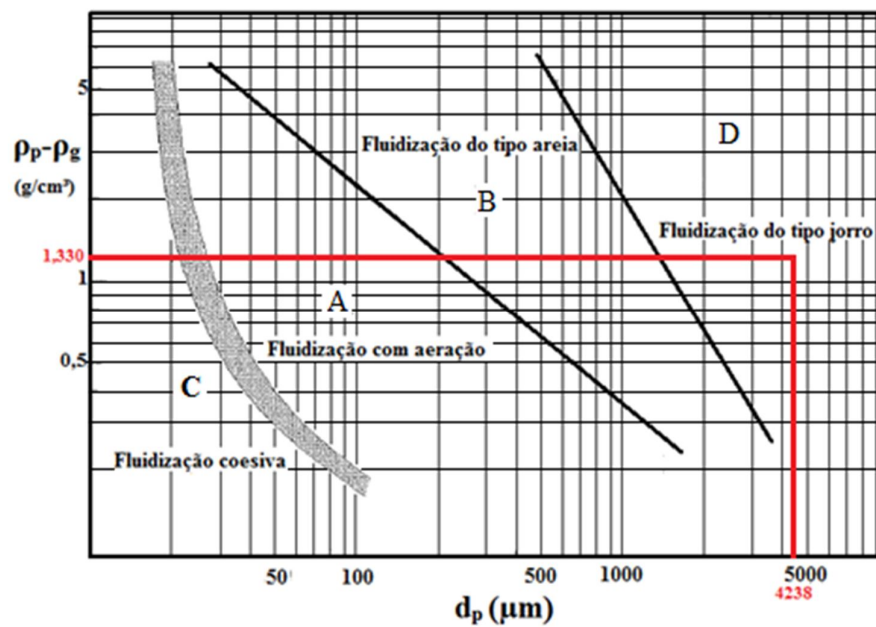


Figura 4.2-Classificação das sementes de feijão manteiguinha, segundo Geldart (1973)

4.3 DADOS DO COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA

4.3.1 Ajuste de modelos aos dados experimentais de sorção das sementes *in natura*

Os dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água para as sementes *in natura* de feijão manteiguinha nas temperaturas de 40, 55 e 70°C estão sumarizados nas Tabelas A1 e A2 (Apêndice A), que representam respectivamente as informações de adsorção e dessorção do material. Com estes dados foram realizadas análises de regressão não linear, utilizando os modelos matemáticos descritos no item 3.5.2. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 estão sumarizados os parâmetros dos modelos ajustados nas diferentes temperaturas, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (D_{MR}), erro padrão da estimativa (e) e análise dos gráficos de distribuição de resíduos (R)

Tabela 4.4 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de feijão manteiguinha, obtidos por adsorção

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros			R^2 (%)	D_{MR} (%)	e	R
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>				
Henderson modificado	40	0,0064	-24,88	0,93	99,81	5,5	0,447	A
	55	0,0052	-28,70	0,85	99,76	4,7	0,435	A
	70	0,0051	-32,60	0,76	99,67	6,3	0,477	T
Chung-Pfost modificado	40	42,75	9,90	2,71	98,64	13,6	1,194	T
	55	41,18	9,13	1,68	98,13	8,9	1,157	T
	70	39,56	8,49	0,93	97,58	13,7	1,230	T
Halsey modificado	40	27,86	-0,63	1,34	99,11	10,7	0,955	T
	55	140,24	-2,51	1,30	99,11	6,5	0,784	T
	70	124,01	-1,75	1,08	99,67	6,2	0,417	T
Oswin modificado	40	0,56	0,20	1,61	99,68	5,2	0,581	A
	55	0,61	0,12	1,54	99,67	4,1	0,517	A
	70	1,01	0,07	1,31	99,93	2,6	0,208	A
GAB		<i>Xm</i>	<i>K</i>	<i>C</i>				
	40	0,0723	0,88	2,35	99,90	3,01	0,327	A
	55	0,0593	0,89	2,10	99,90	2,67	0,306	A
	70	0,0449	0,95	2,07	99,94	2,59	0,205	A

Tabela 4.5 - Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de feijão manteiguinha, obtidos por dessorção

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros			R ² (%)	D _{MR} (%)	<i>e</i>	R
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>				
Henderson modificado	40	0,0025	-28,97	1,27	99,50	3,87	0,609	T
	55	0,0036	-39,72	1,08	99,66	4,78	0,572	A
	70	0,0037	-39,52	0,88	99,54	6,56	2,499	T
Chung-Pfost modificado	40	47,49	10,02	4,39	99,19	5,10	0,775	T
	55	48,09	9,94	6,46	99,00	8,68	0,976	T
	70	47,87	10,00	2,35	98,52	12,3	4,45	T
Halsey modificado	40	52,69	-1,23	1,52	99,37	5,10	0,682	T
	55	143,76	-2,55	1,57	98,72	8,91	1,102	T
	70	68,49	-0,95	1,19	99,35	12,2	2,947	T
Oswin modificado	40	0,24	0,31	1,95	99,70	3,58	0,474	A
	55	0,41	0,18	1,88	99,47	5,28	0,709	T
	70	0,73	0,10	1,46	99,69	7,95	2,037	A
GAB		<i>Xm</i>	<i>K</i>	<i>C</i>				
	40	0,0888	0,84	6,06	99,69	3,59	0,478	A
	55	0,0799	0,85	3,72	99,81	3,30	0,427	A
	70	0,0607	0,92	2,61	99,71	6,93	1,951	A

No Apêndice A, Figuras A1 a A6, são apresentados os gráficos de distribuição dos resíduos para os modelos tri-paramétrico citados anteriormente. Os resíduos foram obtidos pela diferença entre os valores experimentais e os previstos para cada modelo.

Segundo e Mohapatra e Rao (2005), equações com valores menores que 10% para desvios médios relativos, coeficientes de determinação na ordem de 99,9% e distribuição dos resíduos aleatória, indicam uma boa adequação do modelo proposto em descrever comportamentos higroscópicos. Dessa forma, com base no apresentado na Tabela 4.4, observa-se a adequação de dois modelos na representação dos dados experimentais de adsorção, o de GAB e o de Oswin, dentre estes, a equação de GAB é a que promove o melhor ajuste por apresentar menores desvios e maiores coeficientes de determinação. Para o processo de dessorção (Tabela 4.5), constata-se que somente o modelo de GAB é capaz de representar adequadamente os dados experimentais. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Faria, Costa e Rocha (1998), Menkov (2000), Valente (2011) em trabalhos com biomateriais.

Conforme análise dos dados apresentados optou-se pelo modelo de GAB para avaliar as características de sorção de umidade e estimar as propriedades termodinâmicas das sementes de feijão manteiguinha. Este modelo, por sua base teórica,

é amplamente utilizado para descrever isotermas de umidade de equilíbrio em gêneros alimentícios (ADEBOWALE *et al.*, 2007), além de ser recomendado pelo Projeto Europeu COST'90 (Cooperação Européia em Investigação Científica e Técnica) (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2008).

Quanto aos parâmetros do modelo, verifica-se que os valores do parâmetro k apresentam uma leve tendência a aumentar com a temperatura e são menores que a unidade, como recomendado por Chirife *et al.* (1992), variando entre 0,88 e 0,95 na adsorção e entre 0,84 e 0,92 na dessorção. Em contrapartida os parâmetros X_m e C , são inversamente proporcionais ao aumento da temperatura. A mesma tendência de comportamento foi observada nos trabalhos de Rahman (1995) com café e Dural e Hines (1993) com milho. Autores como Faria, Costa e Rocha (1998), Valente (2011) descrevem o mesmo comportamento para os parâmetros X_m e C , relatam, entretanto, que os valores de k não possuem um comportamento indefinido com a temperatura.

O parâmetro X_m funciona como indicador dos sítios polares capazes de estabelecer ligações com a água. Portanto, o decréscimo em seu valor ocorre devido à redução do número de sítios ativos como resultado das mudanças físicas e/ou químicas induzidas pela temperatura conforme estabelecido por Prado *et al.* (1999). Westgate, Lee e Ladisch (1992) estabelecem que as mudanças estruturais nos polímeros de amido presentes no material, onde o grau de ligação de hidrogênio é reduzido pelo aumento da temperatura, pode ser uma explicação para a redução na disponibilidade de sítios ativos e do conteúdo de umidade na monocamada. O conhecimento dos valores do parâmetro em questão é importante para prever condições de armazenamento e qualidade de sementes, uma vez que pode ser relacionado com o início de uma série de reações químicas de deterioração dos grãos.

Verificou-se que os teores de umidade na monocamada (X_m), variam de 0,0449 a 0,0723 (kg de água/ kg sólido seco), para o processo de adsorção e de 0,0607 a 0,0888 (kg de água/ kg sólido seco) na dessorção (Tabelas 4.4 e 4.5). A determinação desses valores foi importante pois indicou que as sementes de feijão manteiguinha podem ser conservadas por longos períodos em umidades inferiores a X_m , uma vez que a deterioração de produtos alimentícios nestas condições é muito pequena e a velocidade das reações de deterioração são mínimas (exceto oxidação de gorduras insaturadas).

4.3.2 Isotermas de sorção das sementes de feijão manteiguinha *in natura*

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5, exibem as isotermas de sorção do material nas diferentes temperaturas, construídas com base nos dados experimentais (pontos dos gráficos) e ajustadas ao modelo de GAB (linha cheia). Estas isotermas possuem forma sigmoideal do tipo II, de acordo com a teoria de BET (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938 e IUPAC, 1985), sugerindo adsorção em camadas poli moleculares. Com estas figuras observa-se que os valores obtidos para o teor de umidade de equilíbrio no processo de dessorção são maiores que os de adsorção para todas as temperaturas avaliadas, o que evidencia o fenômeno de histerese.

De acordo com a classificação de Everett (1967) os ciclos de histerese formados no experimento são do Tipo C, pela forma apresentada. Verifica-se ainda que estes ciclos são reduzidos com o aumento da temperatura. Dados semelhantes foram obtidos por Costa (2010), em seu trabalho com jambu para diferentes temperaturas. Damodaran, Parkin e Fennema (2010) afirmam que a histerese é mais evidente para baixas temperaturas isso justifica o fato dos ciclos apresentados para as temperaturas de 55 e 70°C (Figura 4.3 e 4.4) serem bem próximos. Van den Berg (1986) afirma que geralmente para temperaturas elevadas (maiores que 80°C) este fenômeno não é detectado.

Caurie (2007) destaca que o estudo da histerese em isotermas de sorção pode ser utilizado como índice de qualidade de produtos perecíveis uma vez que sua redução ou ausência indica melhor estabilidade de produtos armazenados. Este fenômeno pode ocorrer por vários fatores como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase. Neste sentido, inúmeras teorias têm sido propostas para explicá-lo. Iglesias e Chirife (1976), afirmam que não é possível dar uma explicação única aos ciclos de histerese em produtos alimentícios, devido à complexa combinação de vários componentes que podem não só absorver água de forma independente, mas também interagem entre si.

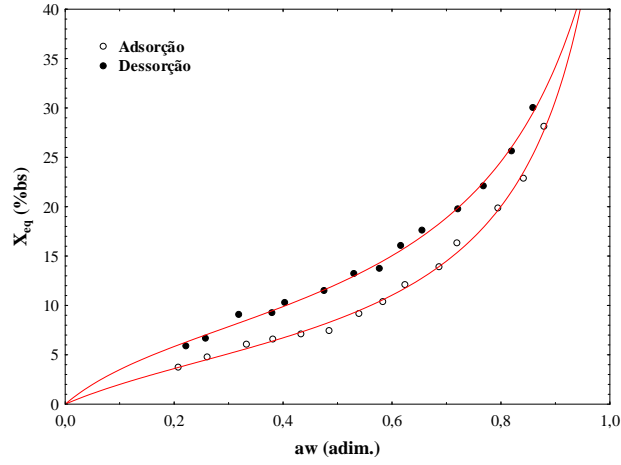


Figura 4.3 - isothermas de sorção a 40°C para as sementes de feijão manteiguinha

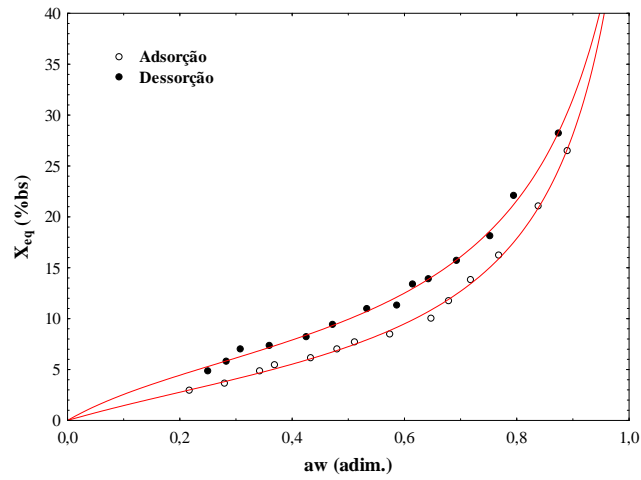


Figura 4.4 - isothermas de sorção a 55°C para as sementes de feijão manteiguinha

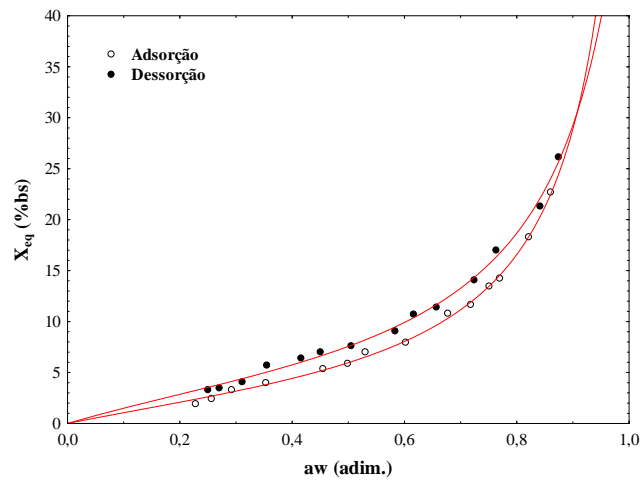


Figura 4.5 - isothermas de sorção a 70°C para as sementes de feijão manteiguinha

4.3.3 Influência da temperatura nos processos de sorção

A influência da temperatura no comportamento higroscópico do feijão manteiguinha é ilustrada nas Figuras 4.6 e 4.7, que representam as isotermas de adsorção e dessorção de umidade, respectivamente. O efeito da temperatura foi notado em toda a faixa de atividades de água analisada, verificando-se um decréscimo no conteúdo de umidade de equilíbrio alcançada pelo material com o aumento da temperatura, em valores de atividade de água constantes, reduzindo assim a capacidade de sorção do material. Segundo Faria (1998) esta tendência é típica de produtos vegetais, concordando com os resultados obtidos para vários produtos agrícolas (MCMINN E MAGEE 2003; RESENDE et al., 2006; ROSA, MORAES e PINTO, 2009; VALENTE, 2011).

Verificou-se ainda um acentuado comportamento exponencial a partir de $a_w=0,6$ para ambos os processos e em todas as temperaturas. Tal fato sugere que a partir deste valor, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um acentuado acréscimo na umidade de equilíbrio das sementes comprometendo a qualidade do produto se armazenado em local com umidade relativa superior a 60%.

Os efeitos sobre os processos de sorção relacionados a temperatura, estão diretamente ligados a estabilidade das moléculas de água sorvidas, uma vez que esta afeta a mobilidade das moléculas, onde seu grau de desordem é elevado com o aumento da temperatura, atingindo maiores níveis de energia, o que favorece a quebra das ligações entre estas moléculas e os sítios de sorção, diminuindo assim a umidade de equilíbrio do material (MCMINN E MAGEE 2003; RIZVI, 2005 e COSTA, 2010).

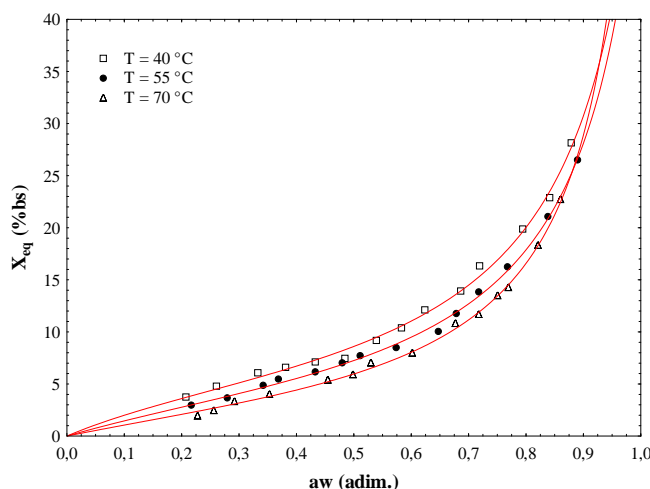


Figura 4.6 – Efeito da temperatura na adsorção de sementes de feijão manteiguinha

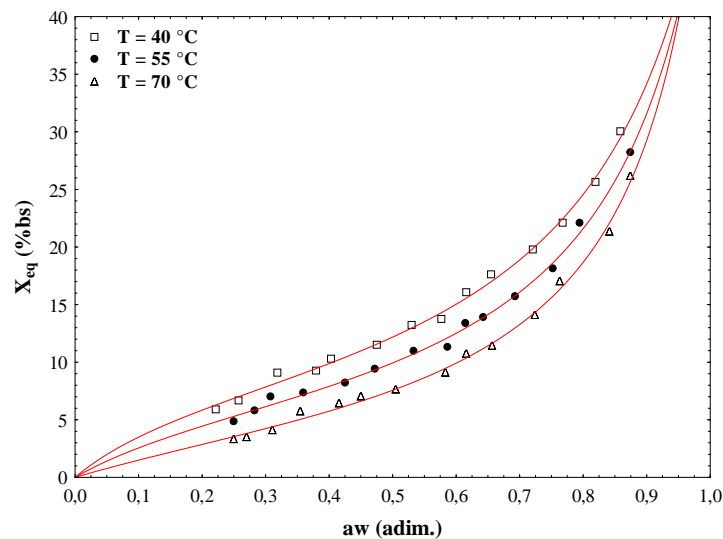


Figura 4.7 – Efeito da temperatura na dessorção de sementes de feijão manteiguinha

4.3.4 Avaliação das propriedades termodinâmicas de sorção

4.3.4.1 Resultados para o calor isotérico de sorção das sementes de feijão manteiguinha

Pela análise da Figura 4.8, que ilustra os valores de calor isotérico integral de sorção, em função do teor de umidade verifica-se que o calor aumenta exponencialmente com o decréscimo da umidade para processos de adsorção e dessorção. Este comportamento está relacionado às forças de ligação entre a água e a superfície absorvente do sólido. No processo de dessorção, para baixos teores de umidade existem sítios de sorção altamente ativos, onde as moléculas de água encontram-se fortemente ligadas, sendo necessários altos valores de energia para removê-las.

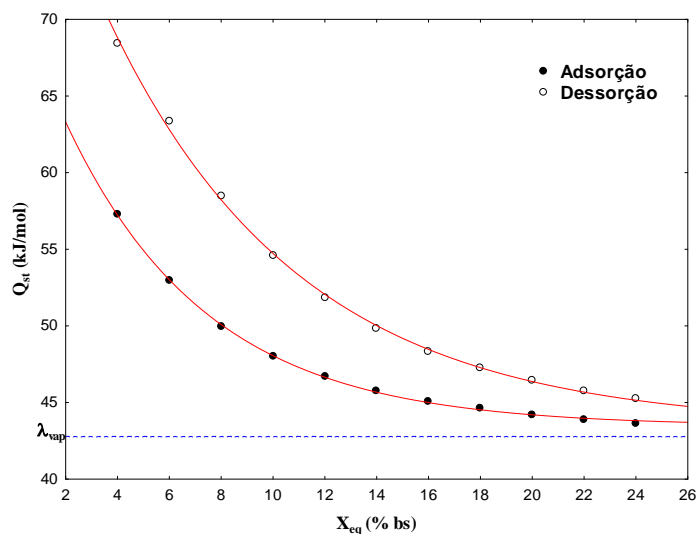


Figura 4.8 – Calor isostérico de sorção para as sementes de feijão manteiguinha

Considerando o processo de adsorção, à medida que as moléculas de água passam a unir-se às superfícies das partículas, o nível de umidade de equilíbrio aumenta diminuindo o calor de sorção até valores próximos ao calor latente de vaporização da água indicando uma queda na disponibilidade dos sítios de sorção (saturação dos sítios de sorção). Nestas condições as moléculas passam a unir-se às partículas por tensão superficial ao invés de adsorção física (adsorção de Van der Waals) necessitando de menor quantidade de energia, uma vez que as forças de tensão se rompem com facilidade (AVIARA, AJIBOLA e ONI, 2004).

A magnitude dos calores isostéricos integrais de sorção para as sementes de feijão manteiguinha variaram entre 45,26 e 68,45kJ/mol no processo de dessorção e entre 43,66 e 57,29kJ/mol na adsorção, para uma faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 0,04 a 0,24 (kg de água/ kg sólido seco). Estes dados demonstram que a energia requerida para remoção de umidade na dessorção é superior a energia liberada na adsorção para os mesmos valores de umidade.

Os modelos matemáticos para os valores experimentais de (Q_{st})na adsorção e dessorção, estão dispostos na Tabela 4.6. Estes modelos apresentam um elevado coeficiente de determinação (R^2), indicando a adequação dos mesmos aos dados experimentais e na descrição dos fenômenos de sorção.

Os dados de Q_{st} (dispostos também nas Tabelas A3 e A4) foram obtidos a partir dos isósteres dispostos nas FigurasA7 e A8, que por sua vez foram determinados com auxílio da Equação 3.10.

Tabela 4.6 - Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostérico integral de sorção de sementes de feijão manteiguinha

	Equação de Regressão	R ²
Dessorção	$Q_{st} = 43,5343 \exp(-0,135 X_{eq}) + 43,4443$	0,9994
Adsorção	$Q_{st} = 28,6158 \exp(-0,183 X_{eq}) + 43,4617$	0,9998

4.3.4.2 Entropia diferencial de sorção

Na Figura 4.9 são mostrados graficamente os resultados obtidos para a entropia diferencial de sorção, os quais apresentam uma tendência exponencial em relação ao teor de umidade das sementes. Observou-se um aumento nos valores de S_d , durante a dessorção e sua diminuição na adsorção. Este comportamento está associado ao aumento na ordem das moléculas de água sorvidas ocasionando uma perda na mobilidade das mesmas durante os processos de sorção (ASCHERI et al., 2007 e SKAAR, 1989). Tal comportamento era esperado, uma vez que há uma menor quantidade de sítios ativos disponíveis para altos valores de X_{eq} (OLIVEIRA et al. 2011). Resultados semelhantes podem ser verificados nos trabalhos de Picelli, Arrieche e Sartori (2012) com sementes silvestres, Thys et al. (2010) com pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) e Ascheri et al. (2009) para amido de rizoma do lírio-do-brejo.

Ainda com relação à Figura 4.9, verifica-se que é produzida entropia, o que torna os processos de sorção claramente irreversíveis, haja vista que um processo é tido como reversível quando a soma de todas as variações de entropia em seus subsistemas é constante (CALLEN, 1985). Çengel e Boles (2007) afirmam ainda que processos irreversíveis sejam verificados pelo aumento de entropia que é uma medida das magnitudes das irreversibilidades presentes nos mesmos.

Os modelos matemáticos dados na Tabela 4.7, ajustaram-se bem aos dados experimentais de entropia diferencial de dessorção e adsorção, apresentando valores de coeficientes de determinação (R²) próximos a unidade.

Tabela 4.7 - Modelos matemáticos para a descrição das entropias diferenciais de sorção de sementes de feijão manteiguinha

	Equação de Regressão	R ²
Dessorção	$S_d = 0,1080 \exp(-0,1260 X_{eq})$	0,9989
Adsorção	$S_d = 0,0657 \exp(-0,1676 X_{eq})$	0,9994

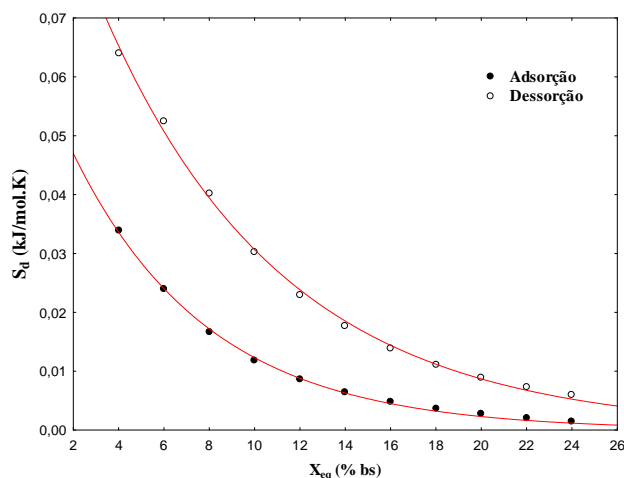


Figura 4.9 – Entropia diferencial de sorção para as sementes de feijão manteiguinha

4.3.4.3 Energia livre de Gibbs e Teoria da compensação entalpia-entropia

Tanto a Figura 4.10 como os dados dispostos na Tabela 4.8, foram obtidos a partir do ajuste dos valores de q_{st} e S_d à Equação 3.14, para ambos os processos de sorção. A Tabela 4.8 apresenta os valores da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e temperatura isocinética (T_B), bem como os coeficientes de determinação obtidos para cada processo devido ao ajuste. Estes valores sugerem que adsorção e dessorção de umidade no material não ocorrem espontaneamente, pois nestes casos $\Delta G > 0$. Processos não espontâneos também foram verificados em produtos como casca e polpa de ameixa (GABAS, MENEGALLI E ROMERO, 2000), micro algas (OLIVEIRA et al., 2009), pinhão (SPADA, 2013) e marmelo (NOSHAD et al., 2012)

Analisando a Figura 4.10 pode ser verificada a relação linear entre os valores de entalpia e entropia diferencial de adsorção e dessorção, para as sementes de feijão manteiguinha, como propõe a teoria da compensação ou teoria isocinética. Estas relações possuem coeficiente de determinação superior a 0,999 indicando alto grau de linearidade, confirmando a teoria compensatória para os fenômenos de sorção de umidade nestas sementes.

Para validar a teoria isocinética, além dos valores de R^2 , é necessário aplicar o teste de Krug. Neste teste a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas (T_{hm}) utilizadas para obtenção das isotermas, que foi calculada pela Equação 3.15, apresentando como resultado o valor de 327,69 K. Este valor encontra-se bem abaixo dos valores obtidos para as temperaturas isocinéticas

(Tabela 4.8), confirmando a compensação química linear entalpia-entropia nos processos de adsorção e dessorção e indicando que tais processos são controlados pela entalpia, uma vez que, $T_B > T_{hm}$ em ambos. Resultados semelhantes de mecanismos de sorção com validação da teoria isocinética para diferentes produtos foram obtidos por vários pesquisadores (BAJPAIE TIWARI, 2014; NOSHAD, et al, 2012; IDLIMAN et al., 2008).

Tabela 4.8 – Dados de ΔG e T_B obtidos pela relação entalpia-entropia para sementes de feijão manteiguinha

Processo	ΔG (kJ/mol)	T_B (K)	R^2
Dessorção	0,4996	394	0,9998
Adsorção	0,2808	417	0,9999

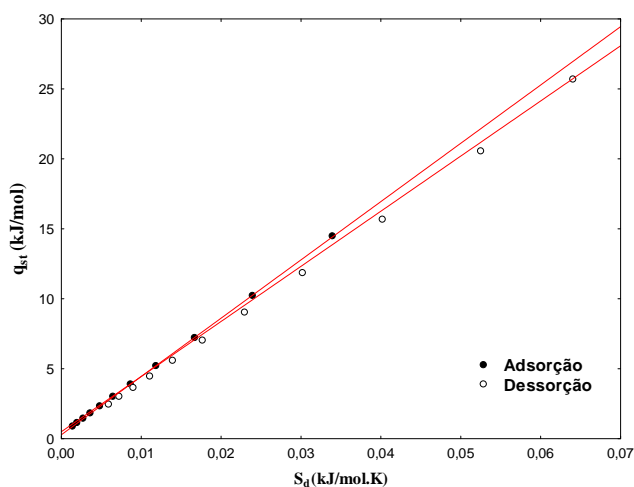


Figura 4.10 – Relação linear entre os valores de entalpia e entropia diferencial

4.4 RESULTADOS DO COMPORTAMENTO FLUIDODINÂMICO DAS SEMENTES DE FEIJÃO MANTEIGUINHA

As curvas fluidodinâmicas do material, obtidas experimentalmente para as cargas de 1500, 1800 e 2000 g estão expostas nas Figuras 4.11a e 4.11b para velocidades crescentes e decrescentes, respectivamente. Os ensaios para obtenção destas curvas, foram conduzidos na temperatura ambiente de $28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e amostras com teor de umidade em torno de 0,16 em base seca (kg de água/ kg sólido seco).

Na Figura 4.11 podem ser visualizados os pontos de queda de pressão máxima do leito. Os parâmetros de queda de pressão de jorro mínimo e velocidades de mínimo jorro estão indicados na Figura 4.12. Com auxílio destes dados gráficos observa-se que os efeitos da carga sobre estes parâmetros estão de acordo com os observados na literatura, uma vez que maiores cargas promovem o aumento destes. Comportamentos semelhantes também podem ser examinados nos trabalhos de Costa (2003) e Adeodato (2003), que avaliaram a fluidodinâmica em leito de jorro de sólidos como feijão, sementes de brócolos e poliestireno.

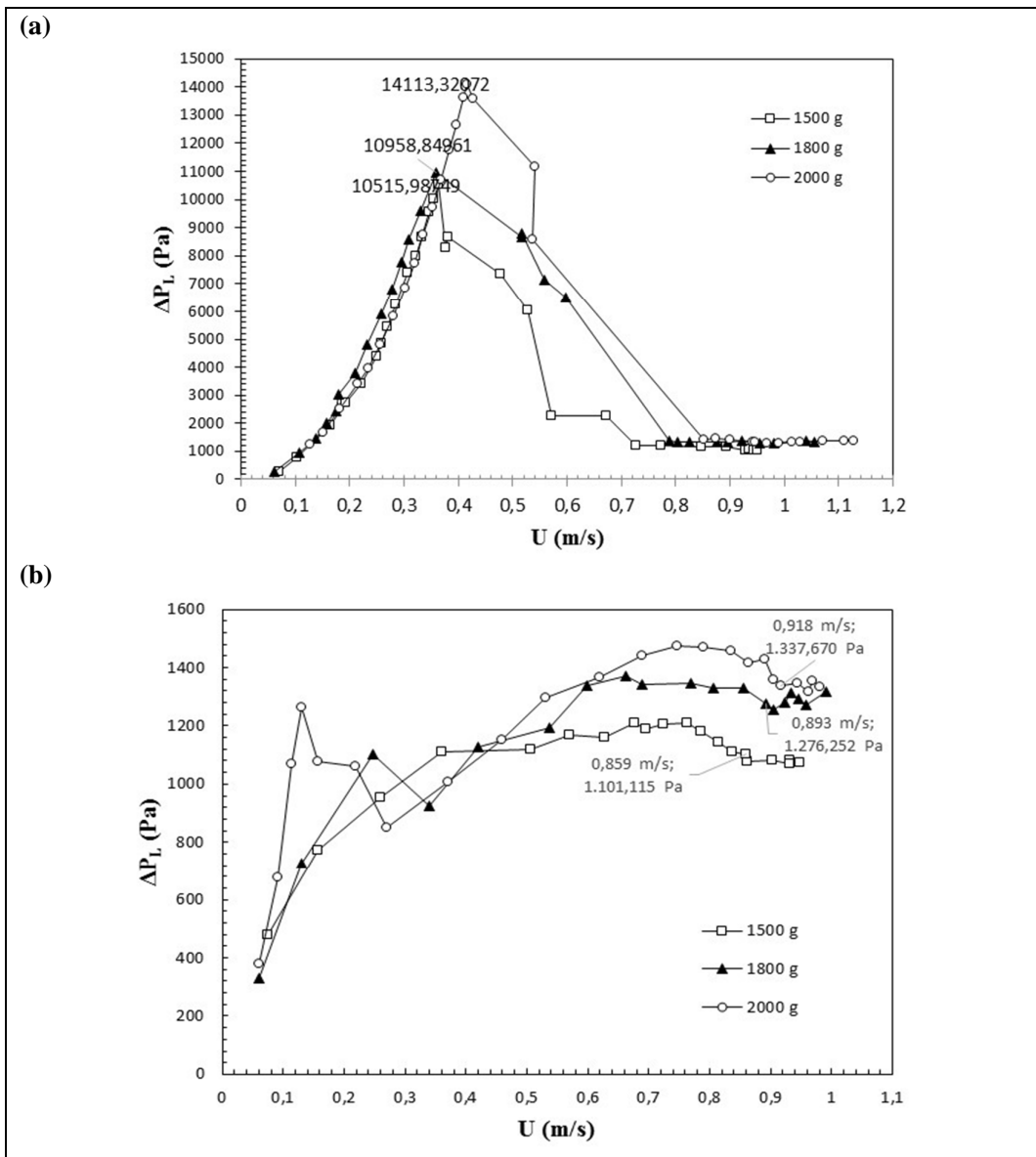


Figura 4.11–(a)Curvas fluidodinâmicas para velocidades crescentes e (b)Curvas fluidodinâmicas para velocidades decrescentes

Os valores obtidos para os parâmetros analisados estão organizados na Tabela 4.9. Observa-se que os parâmetros fluidodinâmicos aumentam conforme se aumenta a carga e sementes no leito, tal comportamento está de acordo com os apresentados por Santana (2011) e Nascimento (2014).

Tabela 4.9 – Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente

Carga (g)	ΔP_M (Pa)	ΔP_s (Pa)	ΔP_{ms} (Pa)	U_{ms} (m/s)
1500	10516	1076,88	1101,11	0,859
1800	10959	1289,85	1226,25	0,893
2000	14113	1352,65	1337,67	0,917

4.4.1 Comparação entre os dados fluidodinâmicos experimentais e os obtidos por correlações

A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através de correlações para queda de pressão máxima (ΔP_M), queda de pressão no jorro estável (ΔP_s), queda de pressão no mínimo jorro (ΔP_{ms}) e velocidade de mínimo jorro (U_{ms}) estão dispostos nas Tabelas 4.10 a 4.13. Estabelecendo um limite de aceitação de 20% para o desvio relativo, como recomendado por Mathur e Epstein (1974), nenhuma das equações se mostrou adequada para uma boa previsão de queda de pressão máxima (Tabela 4.10). Tendo em vista que as condições experimentais estão dentro da faixa estabelecida para as correlações, acredita-se que os resultados devam-se a elevada força de coesão entre as partículas na cavidade interna de jorro o que proporciona a elevação da queda de pressão máxima, sendo este fato uma característica intrínseca do material. Segundo Almeida e Rocha (2002) resultados desse tipo não são incomuns em se tratando de análises empíricas, mesmo quando estas envolvem similaridades geométricas e dinâmicas entre os sistemas, uma vez que os resultados também são influenciados pelas faixas de propriedades físicas dos materiais utilizados e a precisão na obtenção dos parâmetros experimentais.

Tabela 4.10 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_M

Carga (g)	ΔP_M (Pa) Experimental	ΔP_M (Pa) Eq.2.8/D _R (%)	ΔP_M (Pa) Eq.2.10/D _R (%)	ΔP_M (Pa) Eq.2.11/D _R (%)
1500	10515	5710,63/45,70	4252,88/59,56	4182,37/60,23
1800	10959	6294,10/42,56	4524,89/58,71	4843,40/55,80
2000	14113	6799,78/51,82	4751,67/66,33	5459,24/61,32

Tabela 4.11 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_s

Carga (g)	ΔP_s (Pa) Experimental	ΔP_s (Pa) Eq.2.17/D _R (%)	ΔP_s (Pa) Eq.2.19/D _R (%)	ΔP_s (Pa) Eq.2.20/D _R (%)
1500	1076,88	1172,13/8,84	1256,17/16,65	1229,92/14,21
1800	1289,85	1291,08/0,09	1391,18/7,85	1339,17/3,82
2000	1352,65	1394,38/3,08	1503,39/11,14	1537,02/6,24

Tabela 4.12 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de ΔP_{mj}

Carga (g)	ΔP_{ms} (Pa) Experimental	ΔP_{ms} (Pa) Eq.2.22/D _R (%)	ΔP_{ms} (Pa) Eq.2.23/D _R (%)	ΔP_{ms} (Pa) Eq.2.25/D _R (%)
1500	1101,11	773,87/29,72	487,66/55,71	950,56/13,67
1800	1226,25	817,22/33,35	585,19/52,28	1031,12/15,91
2000	1337,67	841,29/37,11	650,21/51,39	1076,76/19,5

Tabela 4.13 - Comparação entre os dados experimentais e teóricos de U_{ms}

Carga (g)	U_{ms} (m/s) Experimental	U_{ms} (m/s) Eq.2.26/D _R (%)	U_{ms} (m/s) Eq.2.28/D _R (%)	U_{ms} (m/s) Eq.2.30/D _R (%)
1500	0,859	0,893/3,96	0,613/28,53	0,920/7,09
1800	0,893	0,930/4,19	0,644/27,83	0,944/5,80
2000	0,917	0,961/4,80	0,670/26,97	0,965/5,20

Todas as correlações apresentadas para previsões sobre a queda de pressão no jorro estável (Tabela 4.11) demonstraram-se adequadas, com destaque para a Equação 2.17 de Yokogawa e Isaka (1971), que apresentou os menores desvios, para todas as cargas de interesse, com melhores resultados para a carga de 1800 g onde o desvio foi de 0,09%.

Para a queda de pressão no mínimo jorro (Tabela 4.12), os valores considerados aceitáveis, ou seja, inferiores a 20% foram obtidos pela Equação 2.25 de Sampaio (1978) para todas as cargas de trabalho. As demais equações não apresentam resultados descritivos para os dados experimentais em toda a faixa de massa de sólidos avaliada.

Os desvios relativos para os dados experimentais de velocidade de mínimo jorro (Tabela 4.13), foram obtidos por comparação com as Equações 2.26, 2.28 e 2.30, propostas por Mathur e Gishler (1955), Brunello et al. (1974) e Uemaki et al. (1983), respectivamente, das quais somente a Equação 2.28 não representa uma boa estimativa dos dados experimentais, por apresentar valores de desvio maiores que o limite de 20%. Observa-se ainda que as melhores estimativas foram obtidas pela Equação 2.26, que é geralmente utilizada para determinação deste parâmetro.

4.4.2 Determinação da carga de operação

A partir da comparação dos dados experimentais com os obtidos por correlação, optou-se por fixar a carga de trabalho no leito em 1800g, já que para esta carga foram obtidos os menores desvios em relação a ΔP_M e ΔP_s e desvios baixos e aceitáveis para ΔP_{ms} e U_{ms} . Outro fator que contribuiu com a escolha desta carga foi o valor correspondente a queda de pressão experimental (Tabela 4.10), uma vez que o valor foi próximo ao apresentado pela carga de 1500 g e bem menor em relação a carga de 2000g.

A Figura 4.12 apresenta o comportamento fluidodinâmico para a carga de 1800g, verificou-se o comportamento típico de uma curva de leito de jorro, indicando a adequada circulação dos sólidos no leito conforme descrito em Mathur e Epstein (1974). Na figura 4.13 é possível visualizar o estabelecimento do regime de jorro para a carga de operação (1800 g).

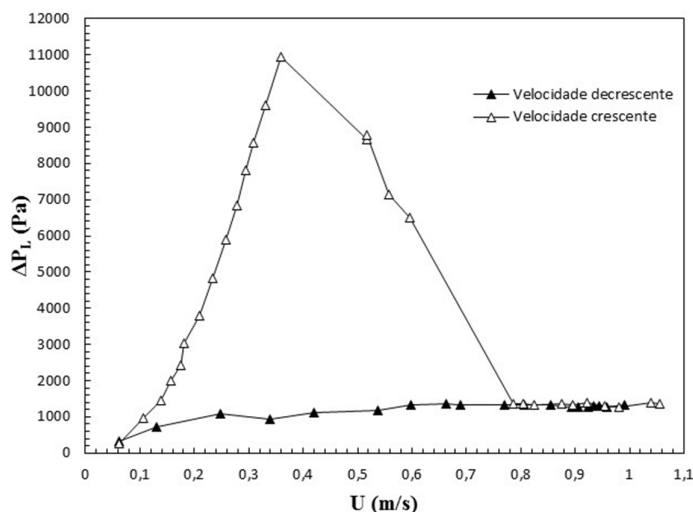


Figura 4.12 – Curva característica do leito de jorro para carga de 1800 g



Figura 4.13 – Estabelecimento do regime de jorro para carga de 1800 g

4.4.3 Determinação dos limites de velocidade do ar de secagem no leito de jorro

Após a determinação da carga de operação, foram construídas curvas fluidodinâmicas para velocidades decrescentes do ar de entrada nas temperaturas de 40, 55 e 70°C, com as amostras umidificadas, apresentadas na Figura 4.14. O estudo destas curvas estima os valores para as velocidades de mínimo jorro de interesse ao processo de secagem. Analisando a Figura 4.14 e as observações visuais no leito, verifica-se que a velocidade de mínimo jorro para a temperatura de 70°C é de 0,788 m/s com queda de pressão no mínimo jorro de 1373,51 Pa. Graficamente este ponto é de difícil observação, porém com a análise visual do comportamento fluidodinâmico do leito durante os ensaios experimentais, fica clara esta afirmação. Observa-se ainda que o jorro permanece estável até a velocidade de 1,023 m/s (1358,48 Pa).

Para a temperatura de 55°C a velocidade de mínimo jorro foi de 0,805 m/s com queda de pressão no mínimo jorro de 1256,99 Pa e leito estável até a velocidade de 1,063 m/s (1221,38 Pa). Já a curva fluidodinâmica obtida para a temperatura de 40°C apresentou velocidade de mínimo jorro de 0,883 m/s e queda de pressão neste ponto de 1212,59 Pa, com garantia de jorro estável até 1,071 m/s (1216,29 Pa).

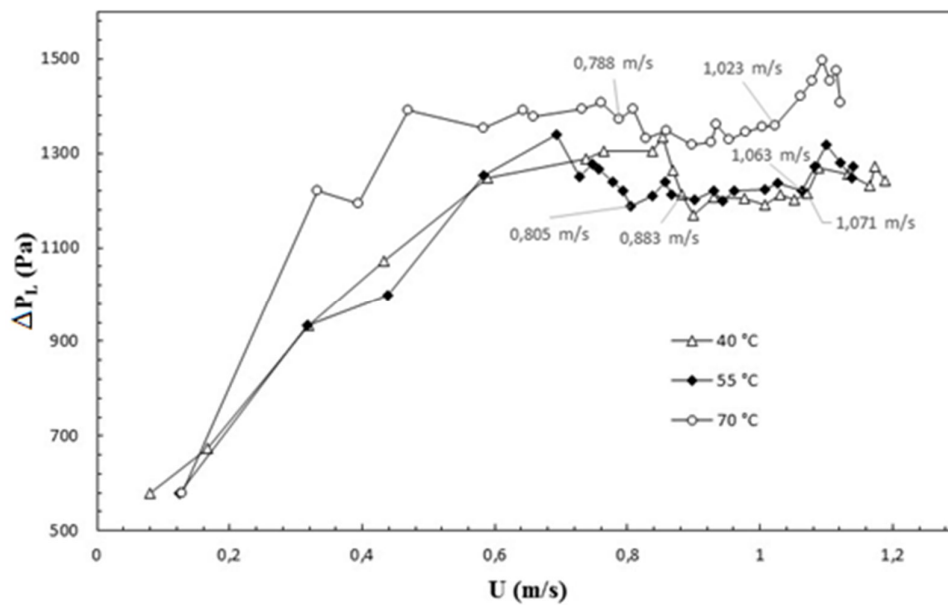


Figura 4.14 – Avaliação do comportamento fluidodinâmico em diferentes temperaturas para a carga de 1800 g

Com base nas observações experimentais e nos dados gráficos da Figura 4.14 constatou-se que o aquecimento do leito de partículas reduziu a velocidade de mínimo jorro e aumentou a queda de pressão no mínimo jorro e no jorro estável. Estes resultados são compatíveis com os apresentados por Chaves et al. (2009) e Santana (2011) que avaliaram o comportamento fluidodinâmico de partículas de polipropileno e de linhaça, em diferentes temperaturas.

A avaliação da fluidodinâmica nas temperaturas estabelecidas de 40, 55 e 70°C foi de fundamental importância para evitar a descaracterização do leito (no que se refere a estabilidade). Neste sentido, pode-se afirmar que a velocidade de mínimo jorro para a temperatura de 40°C foi a menor velocidade possível de trabalho para garantir que o leito não entre em colapso durante os experimentos de secagem. O limite máximo para a velocidade foi tomado em relação à temperatura de 70°C, uma vez que a menor velocidade que garante a estabilidade do leito (jorro estável) foi alcançada nesta temperatura e equivale a 1,023 m/s.

4.5 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE CINÉTICA DE SECAGEM

Após a definição dos níveis seguros (máximo e mínimo) de velocidade de mínimo jorro foram realizados ensaios de cinética de secagem nas temperaturas de 40 e 70°C para cada nível de velocidade do ar por um período de quatro horas. O teor de umidade das sementes de feijão manteiguinha umidificadas de $0,24 \pm 0,02$, em base seca (sementes umidificadas).

Com os dados de cinética foram elaboradas as curvas características de secagem dispostas na Figura 4.15, através da qual se constatou uma maior remoção de umidade com o aumento da temperatura para um mesmo intervalo de tempo e ao longo do tempo para uma mesma temperatura. Este comportamento era esperado, uma vez que concorda com a teoria de secagem segundo Strumilho e Kudra (1986) e está em conformidade com os resultados apresentados por vários pesquisadores no que diz respeito à cinética de secagem de produtos agrícolas (CORRÊA et al., 2007; SOUSA et al., 2011; MORAIS et al., 2013; NASCIMENTO, 2014). Ao contrário do que acontece com a temperatura, a influência da velocidade do ar de secagem sobre a remoção de umidade do material, é quase que imperceptível. Para a temperatura de 40°C não é observado um comportamento claro da velocidade do ar de secagem sobre a remoção de umidade do material. Já para a temperatura de 70°C constatou-se que o maior valor para a velocidade do ar proporcionou um aumento na remoção de umidade.

Os dados de cinética ajustados a modelos matemáticos resultaram em uma série de parâmetros característicos de cada modelo para as diferentes condições experimentais conforme mostra a Tabela 4.14. Nesta tabela também estão dispostos dados estatísticos (coeficiente de determinação, desvio médio relativo, erro padrão e distribuição dos resíduos) que auxiliaram na escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de secagem. Neste sentido o modelo de Midilliet al. (2002), seguido por Page, Henderson e aproximação por difusão, apresentaram a melhor adequação por possuírem os maiores coeficientes de determinação, desvio menor que 10%, erro abaixo de 0,06% e distribuição aleatória dos resíduos. Portanto, optou-se pelo modelo de Midilli para descrever o comportamento cinético das sementes de feijão manteiguinha (Figura 4.16). Este modelo também foi escolhido como mais adequado na cinética de secagem de sementes de linhaça em leito de jorro e em leito fluidizado nos trabalhos de Santana (2011) e Valente (2011), respectivamente.

No Apêndice B, Figuras B1 a B4, podem ser verificados os gráficos de distribuição dos resíduos para os modelos testados nos experimentos.

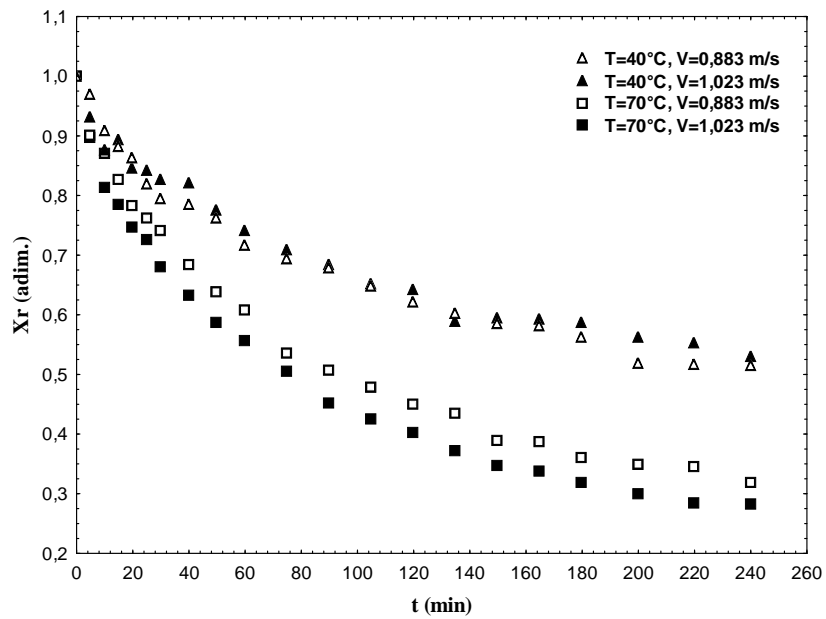


Figura 4.15 – Curvas de cinética de secagem de sementes de feijão manteiguinha

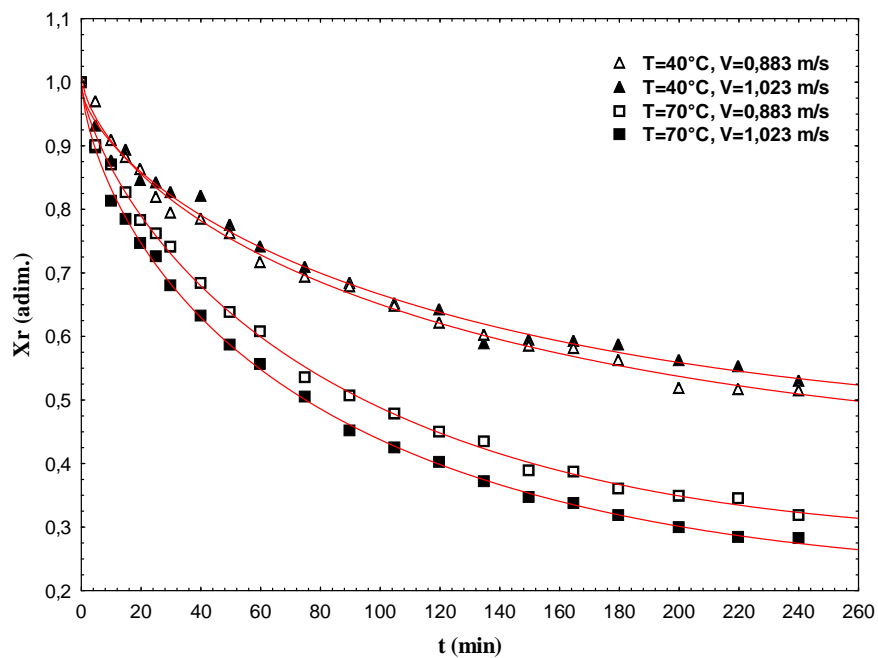


Figura 4.16 – Curvas de cinética de secagem de sementes de feijão manteiguinha ajustadas ao modelo de Midilli et al.(2002)

Tabela 4.14–Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados aos dados de cinética

Modelos	Parâmetros				R ² (%)	D _{MR} (%)	e	R
Lewis(1921)	k							
T ₁ V ₁	0,0036				91,23	7,62	0,06	T
T ₁ V ₂	0,0034				89,56	7,89	0,06	T
T ₂ V ₁	0,0066				94,08	12,00	0,07	T
T ₂ V ₂	0,0078				92,72	15,26	0,08	T
Page (1949)	k	n						
T ₁ V ₁	0,027	0,5907			99,62	1,40	0,13	A
T ₁ V ₂	0,029	0,5683			99,45	1,59	0,14	A
T ₂ V ₁	0,036	0,6396			99,79	2,16	0,13	A
T ₂ V ₂	0,048	0,6113			99,87	1,94	0,11	A
Henderson ePabis (1961)	k	a						
T ₁ V ₁	0,913	0,0029			96,81	4,26	0,037	T
T ₁ V ₂	0,908	0,0026			96,88	4,03	0,034	T
T ₂ V ₁	0,890	0,0053			97,78	6,78	0,043	T
T ₂ V ₂	0,866	0,0061			97,43	8,03	0,048	T
Wang e Singh (1978)	a	b						
T ₁ V ₁	-0,0049	0,000			96,91	4,55	0,037	T
T ₁ V ₂	-0,0047	0,000			96,66	3,85	0,035	A
T ₂ V ₁	-0,0073	0,000			97,14	7,77	0,049	T
T ₂ V ₂	-0,0081	0,000			95,47	11,02	0,063	T
Aproximação por difusão	a	k	B					
T ₁ V ₁	0,214	0,039	0,049		99,78	1,17	0,010	A
T ₁ V ₂	0,217	0,036	0,047		99,12	1,75	0,018	A
T ₂ V ₁	0,359	0,031	0,097		99,78	1,88	0,014	A
T ₂ V ₂	0,347	0,044	0,089		99,76	2,46	0,015	A
Herderson (1974)	a	k ₁	B	k ₂				
T ₁ V ₁	0,788	0,0019	0,215	0,040	99,79	1,18	0,010	A
T ₁ V ₂	0,685	0,0010	0,280	0,018	99,36	1,44	0,016	A
T ₂ V ₁	0,578	0,0025	0,397	0,023	99,85	1,50	0,011	A
T ₂ V ₂	0,607	0,0035	0,365	0,034	99,81	1,98	0,013	A
Midilli et al. (2002)	a	k	N	b				
T ₁ V ₁	1,010	0,025	0,655	0,0004	99,73	1,15	0,010	A
T ₁ V ₂	0,990	0,019	0,699	0,0005	99,54	1,34	0,013	A
T ₂ V ₁	0,994	0,025	0,755	0,0005	99,92	1,23	0,008	A
T ₂ V ₂	0,997	0,038	0,691	0,0004	99,95	0,90	0,006	A

T₁=40°C, T₂=70°C, V₁=0,883 m/s, V₂=1,023 m/s, A=aleatório, T= tendencioso

4.6 ANÁLISE DO PROCESSO DE SECAGEM MEDIANTE PLANEJAMENTO ESTATISTICAMENTE PLANEJADO

Os valores para as respostas razão de umidade (X_R), percentual de germinação (G) e índice de velocidade de emergência (IVE), obtidos após o processo de secagem^(*) dos grãos de feijão em leito de jorro, estão dispostos na matriz de experimentos, Tabela 4.15, onde também se encontram as variáveis de entrada, codificadas e originais, e seus respectivos níveis. Esta matriz encontra-se na forma padronizada conforme o planejamento proposto neste trabalho.

Tabela 4.15 - Matriz de experimento

Ensaio	Codificadas			Originais			Respostas		
	X_1	X_2	X_3	T_{ar} (°C)	U_{ar} (m/s)	t (min)	X_R (adim)	G (%)	IVE (adim)
01	-1	-1	0	40	0,883	180	0,529	93,5	18,96
02	1	-1	0	70	0,883	180	0,417	59	9,06
03	-1	1	0	40	1,023	180	0,550	96	16,78
04	1	1	0	70	1,023	180	0,340	16	4,36
05	-1	0	-1	40	0,953	120	0,548	98,5	16,69
06	1	0	-1	70	0,953	120	0,435	42	13,15
07	-1	0	1	40	0,953	240	0,511	95	16,27
08	1	0	1	70	0,953	240	0,287	14	6,13
09	0	-1	-1	55	0,883	120	0,509	96,5	14,56
10	0	1	-1	55	1,023	120	0,529	92,5	15,39
11	0	-1	1	55	0,883	240	0,428	96,5	16,75
12	0	1	1	55	1,023	240	0,390	84	13,33
13	0	0	0	55	0,953	180	0,448	89,34	15,54
14	0	0	0	55	0,953	180	0,462	93,50	16,38
15	0	0	0	55	0,953	180	0,453	91,25	16,54

Os níveis, inferior (-1) e superior (+1), estabelecidos para a velocidade de operação do leito durante o processo de secagem foram de 0,883 e 1,023 m/s respectivamente (valores obtidos de acordo com a análise fluidodinâmica). O nível intermediário, ou ponto central, (0) foi obtido pela média destes valores, sendo estimado em 0,953 m/s.

^(*)Os ensaios de secagem foram realizados com a carga de 1800 g umidificada.

As variáveis codificadas podem ser relacionadas com as variáveis originais através das seguintes equações:

$$X_1 = \frac{T_{ar} - 55}{15} \quad (4.1)$$

$$X_2 = \frac{U_{ar} - 0,953}{0,07} \quad (4.2)$$

$$X_3 = \frac{t - 180}{60} \quad (4.3)$$

De posse dos resultados obtidos experimentalmente para as variáveis de resposta, efetuou-se análises estatísticas utilizando o aplicativo *Statistica 7.0*, de onde se obteve os efeitos e as interações que as variáveis independentes exerceram nas respostas, além de outras saídas do *software*. As análises foram realizadas considerando um nível de confiança de 95% na condução dos experimentos e consequente confiabilidade $\alpha=0,05$ (nível de significância).

4.6.1 Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta X_R (razão de umidade)

4.6.1.1 Estimativa dos efeitos e Análise de variância para X_R

Na Tabela 4.16 verifica-se a magnitude, a direção dos efeitos estimados, os coeficientes de regressão e o erro padrão associado a cada efeito sobre a resposta X_R . Pela análise da Tabela 4.16 pode-se dizer, a princípio, que somente o efeito de X_3^2 não possui influência significativa sobre a resposta em questão, pois seus valores absolutos estimados são menores que o erro padrão. Também é constatado que ao se variar dos níveis inferiores (-1) para os superiores (+1) nas variáveis isoladas X_1 , X_2 e X_3 , ocorrem decréscimos na resposta X_R , como indica o sinal negativo destes efeitos, sendo esta redução mais evidente para a variável X_1 (T_{ar}).

A análise dos efeitos levando em consideração o erro padrão é subjetiva, visto que o erro foi calculado com apenas dois graus de liberdade. Deste modo, faz-se necessário confirmar as afirmações obtidas anteriormente com base em mais dois parâmetros estatísticos, o teste F e o valor de p (probabilidade de significância), obtido através da análise de variância (ANOVA), conforme a Tabela 4.17.

Tabela 4.16 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para X_R

Fatores	Efeitos±Erro	Coefficientes de regressão±Erro
X_1	-0,1645±0,0049	-0,0823±0,0024
X_1^2	-0,0143±0,0072	-0,0072±0,0036
X_2	-0,0189±0,0049	-0,0094±0,0024
X_2^2	0,0236±0,0072	0,0118±0,0036
X_3	-0,1008±0,0049	-0,0504±0,0024
X_3^2	-0,0038±0,0072	-0,0019±0,0036
X_1X_2	-0,0490±0,0069	-0,0245±0,0034
X_1X_3	-0,0554±0,0069	-0,0277±0,0034
X_2X_3	-0,0286±0,0069	-0,0144±0,0034
Grande média	0,4543±0,0040	

Pela ANOVA (Tabela 4.17) obtém-se o F_{calc} para cada efeito e a probabilidade que este apresenta de ser significativo. Para que a hipótese nula (sem significância estatística para a resposta X_R) seja rejeitada é necessário que o F_{calc} seja maior que o $F_{\text{crítico}}$ (valor tabelado). Dessa forma, rejeita-se a hipótese nula para os efeitos das variáveis isoladas X_1 e X_3 , e para as interações binárias X_1X_2 e X_1X_3 , pois nestes casos $F_{\text{calc}} > F_{\text{crítico}}$. Isto é confirmado pela ordem de grandeza dos valores numéricos estimados para estes fatores pela magnitude do valor de p , que são inferiores ao limite de 0,05 (5%) estabelecido para α . Os valores de $F_{\text{crítico}}$ foram determinados com o auxílio da Tabela AB.1, observando o nível de confiança do experimento, o grau de liberdade do fator testado e o grau de liberdade associado ao erro puro. A partir destes resultados, pode-se afirmar que as variáveis isoladas temperatura e tempo de secagem, assim como as interações entre a temperatura do ar e o tempo de secagem e entre a temperatura e a velocidade do ar, exerceram influência estatisticamente significativa sobre a resposta X_R . Portanto, os valores estimados para os efeitos destas variáveis, comprovam que as modificações propositalmente em seus níveis operacionais de entrada influenciam consideravelmente a resposta, não sendo resultantes de erros experimentais ou perturbações.

Estas afirmações são ilustradas no diagrama de Pareto, ou gráfico de barras, mostrado na Figura 4.17. Os números à direita das barras no diagrama de Pareto indicam os valores dos efeitos padronizados, ou seja, os efeitos estimados divididos pelos erros padrão correspondentes. O limite de rejeição da hipótese nula é indicado no

diagrama pela linha vertical em vermelho e os efeitos dentro dessa região estão localizados à esquerda desta reta.

Neste contexto, tanto a temperatura quanto o tempo de secagem contribuíram significativamente para a redução de umidade no material. Esta afirmativa está de acordo com os fundamentos da literatura, uma vez que a taxa de secagem é diretamente proporcional à temperatura em processos convectivos (Strumillo e Kudra, 1986). Resultados semelhantes a respeito da influência da temperatura e tempo de secagem na redução de umidade foram verificados nos trabalhos de Lima e Rocha (1997), Oliveira et al. (2008) Dias et al. (2000) e Santana (2011).

Tabela 4.17–Análise de variância para a resposta X_R

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		P
				F _{calc}	F _{crítico}	
X ₁	0,054129	1	0,054129	1145,681	18,54	0,000872
X ₁ ²	0,000190	1	0,000190	4,025	18,54	0,182671
X ₂	0,000713	1	0,000713	15,086	18,54	0,060347
X ₂ ²	0,000514	1	0,000514	10,889	18,54	0,080853
X ₃	0,020350	1	0,020350	430,723	18,54	0,002314
X ₃ ²	0,000013	1	0,000013	0,283	18,54	0,647923
X ₁ X ₂	0,002403	1	0,002403	50,870	18,54	0,019097
X ₁ X ₃	0,003073	1	0,003073	65,046	18,54	0,015028
X ₂ X ₃	0,000827	1	0,000827	17,499	18,54	0,052671
Falta de ajuste	0,000355	3	0,000118	2,505	19,16	0,298111
Erro Puro	0,000094	2	0,000047			
Total (correlação)	0,082721	14		R²= 0,9946		

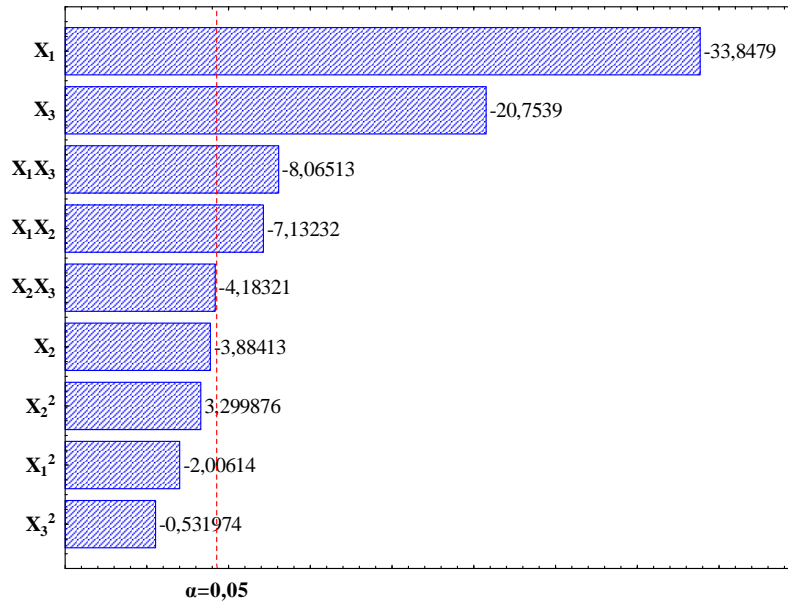


Figura 4.17 – Diagrama de Pareto para a resposta X_R

4.6.1.2 Modelo proposto para X_R

Pela análise de variância (Tabela 4.17) e considerando os coeficientes de regressão da Tabela 4.16, o ajuste de um modelo polinomial completo para esta resposta resultaria em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9946, já um modelo considerando somente os coeficientes de regressão dos efeitos significativos resultaria em um $R^2 = 0,9666$. Portanto, para o ajuste de um modelo que prediga a resposta X_R , foi proposto o modelo reduzido, dado pela Equação 4.4, em que se consideraram os coeficientes das variáveis isoladas X_1 e X_3 e das interações binárias X_1X_2 e X_1X_3 . Este modelo possui $R^2 = 0,9666$ (Tabela 4.18), representando uma queda de 3% em relação ao R^2 do modelo completo. Contudo, apresenta um bom ajuste às respostas observadas, onde 96,66% das variações em torno da média podem ser explicadas pela regressão.

$$\hat{Y} = 0,4543 - 0,0823X_1 - 0,0504X_3 - 0,0245X_1X_2 - 0,0277X_1X_3 \quad (4.4)$$

A Equação 4.5 corresponde ao modelo para estimativa da razão de umidade X_R em função das variáveis originais T_{ar} ($^{\circ}C$), U_{ar} (m/s) e t (min) elaborado a partir das Equações 4.1, 4.2 e 4.3.

$$X_R = -0,6205 + 0,0223T_{ar} + 0,0008t + 1,2833U_{ar} - 0,0233T_{ar}U_{ar} - 3,08 \cdot 10^{-5}T_{ar}t \quad (4.5)$$

Para medir a falha no modelo ao prever as respostas, com base nos ensaios experimentais, foi avaliada a parcela referente à falta de ajuste do modelo na Tabela 4.18, que representa a ANOVA para o modelo reduzido. Verificou-se, neste caso, que o valor de F_{calc} (7,065) é menor que o valor de $F_{crítico}$ (19,38) para 95% de confiança. Portanto, pode-se afirmar que para o modelo proposto, não há evidência de falta de ajuste.

Tabela 4.18 – Análise de variância do modelo reduzido proposto para X_R

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		p
				F_{calc}	$F_{crítico}$	
X_1	0,054129	1	0,054129	1145,681	18,54	0,000872
X_3	0,020350	1	0,020350	430,723	18,54	0,002314
X_1X_2	0,002403	1	0,002403	50,870	18,54	0,019097
X_1X_3	0,003073	1	0,003073	65,046	18,54	0,015028
Falta de ajuste	0,002670	8	0,000334	7,065	19,38	0,129853
Erro Puro	0,000094	2	0,000047			
Total (correlação)	0,082721	14		$R^2 = 0,9666$		

Através da Figura 4.18, que representa a correlação entre os valores observados experimentalmente e os previstos pelo modelo, confirma-se o bom ajuste deste aos dados experimentais, pela proximidade dos dados com a reta representativa. A Figura 4.19(resíduos *versus* ordem de realização dos ensaios) sugere que resíduos deixados pelo modelo são independentes e normalmente distribuídos, ou seja, não houve formação tendenciosa na distribuição dos mesmos, o que também confirma a adequação do modelo proposto em prever a resposta X_R .

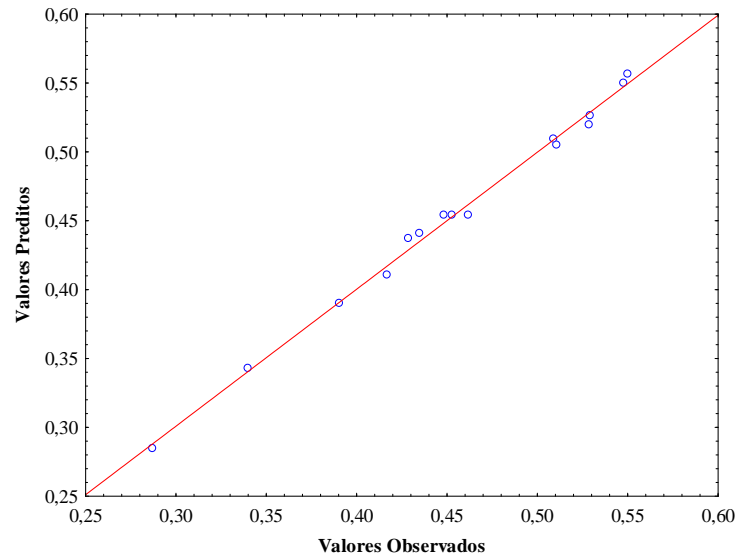


Figura 4.18 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos para X_R

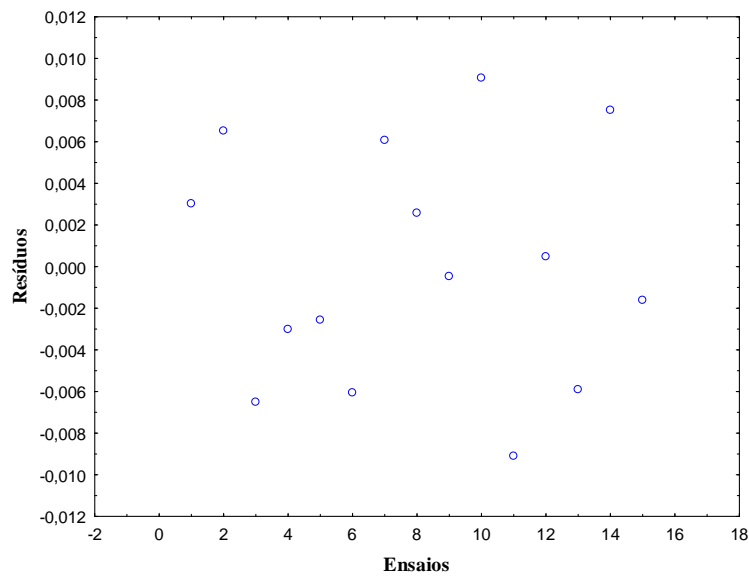


Figura 4.19 - Distribuição dos resíduos para X_R

4.6.1.3 Superfície de resposta e curvas de nível para X_R

A análise estatística dos experimentos observados até aqui, não são suficientes para determinar as condições ótimas para a resposta X_R . Estas condições foram obtidas através da análise da superfície de resposta e curvas de nível, Figuras 4.20 e 4.21, construídas com auxílio do aplicativo Statistica 7.0. O eixo z da superfície corresponde

à resposta X_R e os eixos x e y correspondem às variáveis X_1 e X_3 , respectivamente. Na elaboração desta superfície de resposta, a variável X_2 foi mantida no maior nível (nível +1), verificando-se que os valores que otimizam a resposta X_R , foram obtidos quando os níveis das variáveis de interesse se encontram entre $(0,4e + 1)$ para X_1 e $(0,2e + 1)$ para X_3 , ou seja, quando se trabalha em uma faixa de temperatura entre 61 e 70°C, com tempo variando entre 192 e 240 minutos e velocidade do ar de secagem constante em 1,023 m/s ($X_2 = +1$).

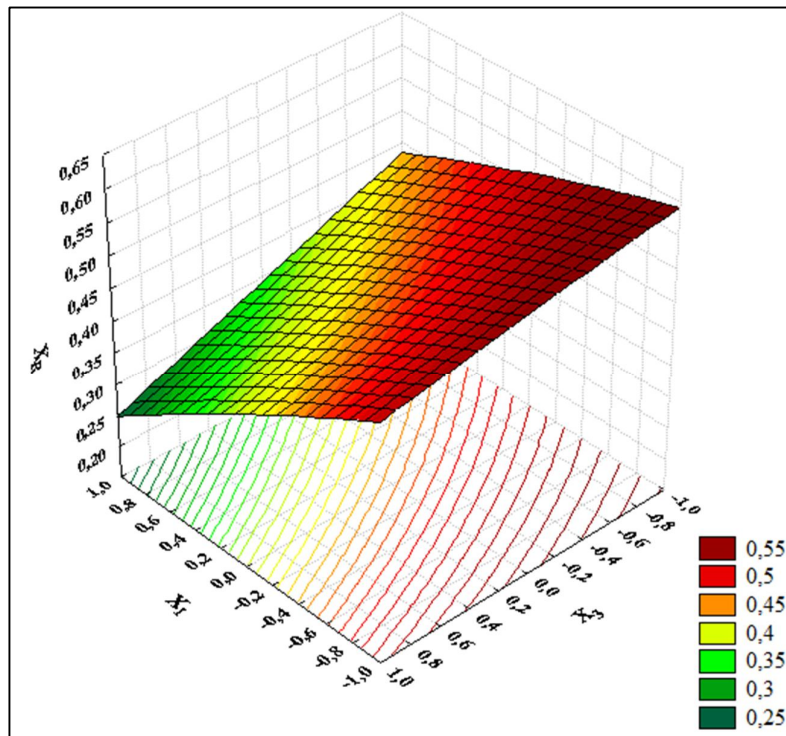


Figura 4.20- Superfície de resposta para X_R

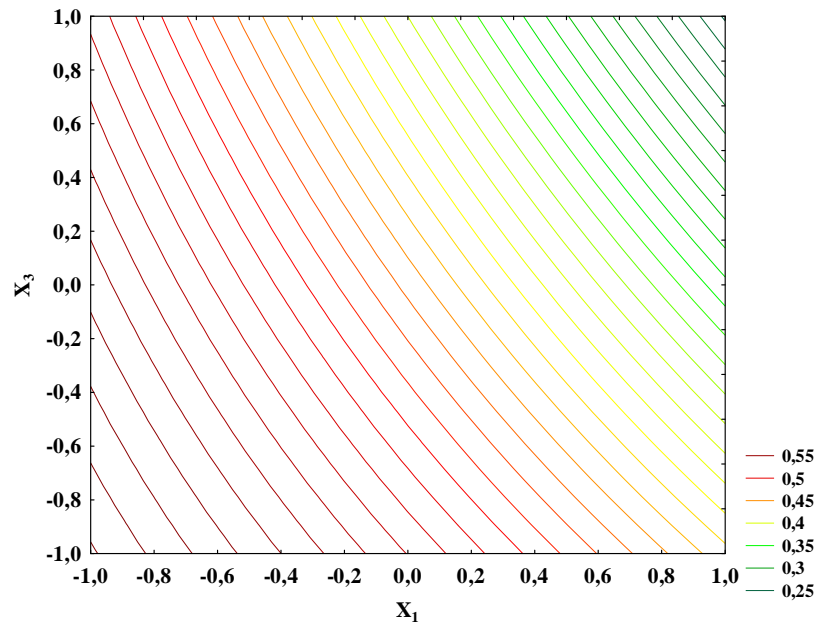


Figura 4.21–Curva de nível para X_R

4.6.2 Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta G (percentual de germinação)

4.6.2.1 Estimativa dos efeitos e análise de variância para G

Na Tabela 4.19 foram apresentados os efeitos estimados das variáveis de entrada sobre o percentual de germinação das sementes. Constatou-se, em primeira análise, que os fatores X_2^2 e X_3^2 e a interação X_2X_3 , possuíam valor do efeito inferior (em módulo) ou da mesma ordem de grandeza do erro, portanto, não foram significativos sobre a resposta em questão. Verificou-se também que as variáveis de entrada isoladas X_1 , X_2 e X_3 exercem influência negativa sobre a resposta, pois quando estas tiveram seus níveis alterados de (-1) para (+1) ocorreu uma redução no percentual de sementes germinadas. Este comportamento foi verificado com maior intensidade para a temperatura, onde se verifica uma redução de 63% na resposta em análise.

Tabela 4.19 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para G

Fatores	Efeitos±Erro	Coefficientes de regressão±Erro
X ₁	-63,00±1,472	-31,50±0,736
X ₁ ²	-55,24±2,167	-27,62±1,084
X ₂	-14,25±1,472	-7,12±0,736
X ₂ ²	4,76±2,167	2,38±1,0834
X ₃	-10,00±1,472	-5,00±0,736
X ₃ ²	-2,74±2,167	-1,37±1,084
X ₁ X ₂	-22,75±2,082	-11,37±1,041
X ₁ X ₃	-12,25±2,082	-6,12±1,041
X ₂ X ₃	-4,25±2,082	-2,12±1,041
Grande média	91,36±1,202	

Através da análise de variância (Tabela 4.20) constata-se que os efeitos de X₁, X₁², X₂, X₃ e as interações binárias X₁X₂eX₁X₃, são significativos para a resposta em questão, verificando-se que os valores de F_{calc}, para estes fatores, são maiores que o F_{crítico} e sem evidência de estar dentro da região de hipótese nula, pois nestes casos, seus respectivos valores de p são menores que o nível de significância ($\alpha = 0,05$). Esta análise confirma o estabelecido no item anterior para os demais efeitos. Pelo diagrama de Pareto, Figura 4.22, pode-se ratificar estas afirmações, onde os efeitos padronizados destes fatores estão fora da região de hipótese nula (sem significância estatística) para uma confiança de 95%.

Tabela 4.20 – Análise de variância para a resposta G

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		p
				F _{calc}	F _{crítico}	
X ₁	7938,00	1	7938,000	1830,705	18,54	0,000546
X ₁ ²	2816,56	1	2816,560	649,571	18,54	0,001536
X ₂	406,12	1	406,125	93,663	18,54	0,010509
X ₂ ²	20,93	1	20,929	4,827	18,54	0,159144
X ₃	200,00	1	200,000	46,125	18,54	0,021000
X ₃ ²	6,92	1	6,922	1,596	18,54	0,333761
X ₁ X ₂	517,56	1	517,562	119,363	18,54	0,008274
X ₁ X ₃	150,06	1	150,063	34,608	18,54	0,027700
X ₂ X ₃	18,06	1	18,062	4,166	18,54	0,178037
Falta de ajuste	204,25	3	68,083	15,702	19,16	0,060467
Erro Puro	8,67	2	4,336			
Total (correlação)	12335,39	14		R²= 0,9827		

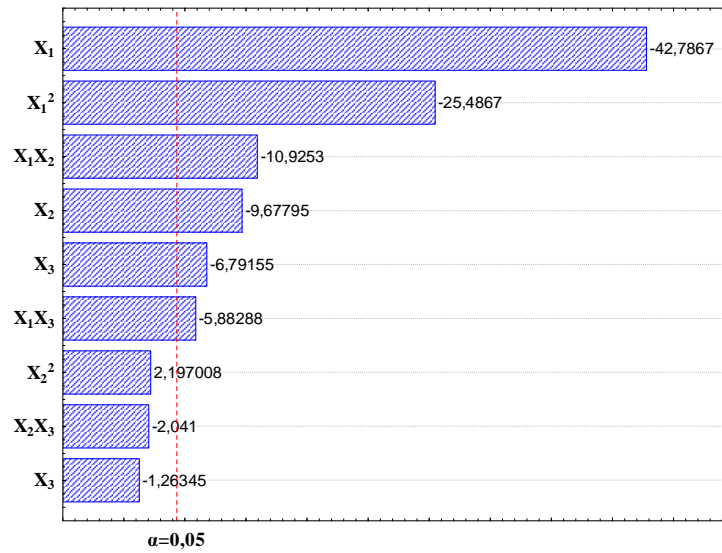


Figura 4.22–Diagrama de Pareto para a resposta G

4.6.2.2 Modelo proposto para G

No ajuste dos dados experimentais obtidos para o percentual de germinação, optou-se por um modelo reduzido (Equação 4.6) com $R^2= 0,9788$ (Tabela 4.21) que representa uma queda de 0,4% em relação ao R^2 do modelo completo (Tabela 4.20), sendo capaz de explicar 97,88% das variabilidades experimentais em torno da média. Neste modelo, foram considerados somente os coeficientes de regressão dos efeitos significativos.

Tabela 4.21 – Análise de variância do modelo reduzido proposto para G

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		p
				F_{calc}	$F_{crítico}$	
X_1	7938,00	1	7938,000	1830,705	18,54	0,000546
X_1^2	2862,78	1	2862,777	660,229	18,54	0,001511
X_2	406,12	1	406,125	93,663	18,54	0,010509
X_3	200,00	1	200,000	46,125	18,54	0,021000
$X_1 \cdot X_2$	517,56	1	517,562	119,363	18,54	0,008274
$X_1 \cdot X_3$	150,06	1	150,063	34,608	18,54	0,027700
Falta de ajuste	252,19	6	42,032	9,694	19,33	0,096452
Erro Puro	8,67	2	4,336			
Total (correlação)	12335,39	14		$R^2= 0,9788$		

$$\hat{Y} = 91,36 - 31,50X_1 - 27,62X_1^2 - 7,12X_2 - 5,00X_3 - 11,37X_1X_2 - 6,12X_1X_3 \quad (4.6)$$

A Equação 4.7 corresponde ao modelo para estimativa do percentual de germinação em função das variáveis originais T_{ar} ($^{\circ}C$) e U_{ar} (m/s).

$$G = -702,44 + 22,95T_{ar} - 0,123T_{ar}^2 + 493,86U_{ar} + 0,29t - 10,83T_{ar}U_{ar} - 0,0068T_{ar}t \quad (4.7)$$

O teste de falta de ajuste, realizado através da Tabela 4.21 (ANOVA,) confirma a adequação do modelo proposto, pois se verifica pela estatística F que F_{calc} (9,694) é menor que o F crítico (19,33). Admite-se, portanto, que o modelo é adequado e preditivo, ou seja, sem evidência de falta de ajuste.

Conforme pode ser observado na Figura 4.23, constata-se um bom ajuste entre os valores observados e os preditos pelo modelo, devido à proximidade dos pontos à reta representativa. Os resíduos do modelo podem ser considerados normais, não tendo sido identificados padrões não aleatórios em sua formação (Figura 4.24), ou seja, os resíduos são independentes e normalmente distribuídos. Logo, tanto os resultados experimentais quanto o modelo são adequados.

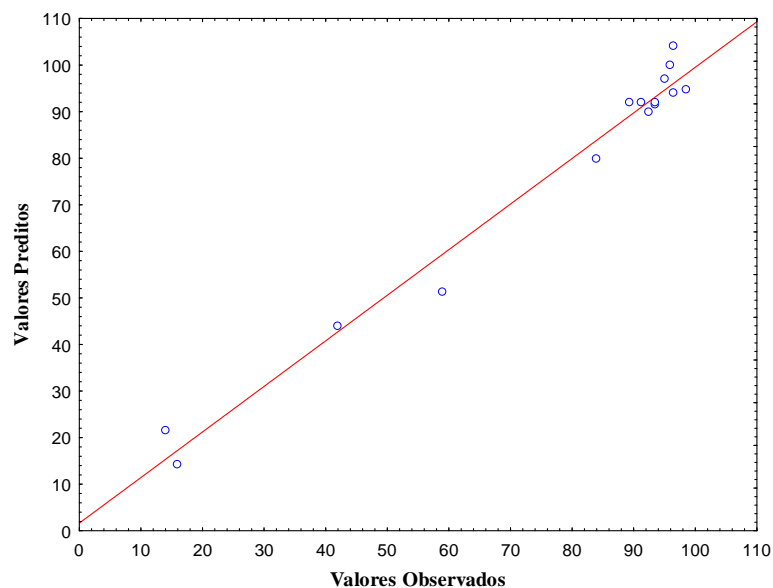


Figura 4.23 – Correlação entre os valores observados e os preditos para G

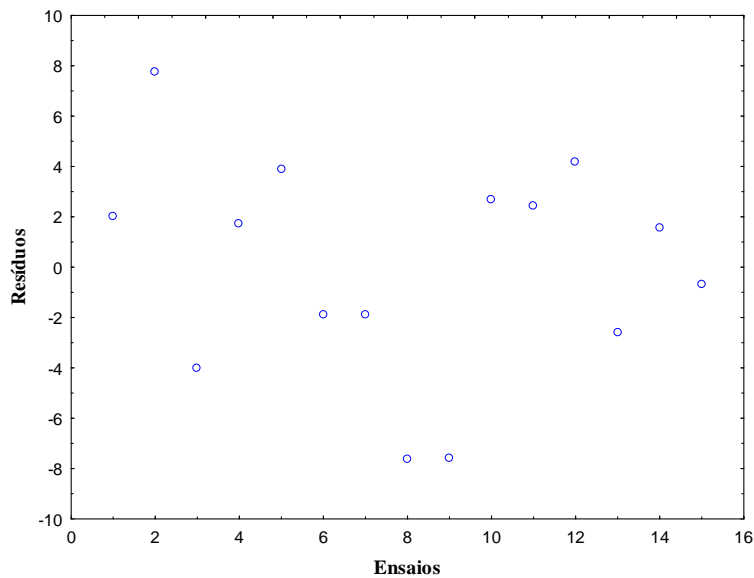


Figura 4.24 - Distribuição dos resíduos para G

4.6.2.3 Superfície de resposta e curvas de nível para G

As Figuras 4.25 e 4.26 representam respectivamente a superfície de resposta e curvas de nível que otimizam a resposta percentual de germinação. Para elaboração destas figuras foram consideradas as variáveis X_1 e X_2 por apresentarem o maior impacto nos efeitos de interação significativa. A variável X_3 foi mantida no ponto central (0), pois neste nível são obtidos os melhores resultados para a resposta em questão. Constatando-se, portanto, a otimização da resposta G, quando os níveis das variáveis de interesse se encontram entre (-0,6) e (0) para X_1 , entre (-1) e (+1) para X_2 , mantendo X_3 em (0), ou seja, quando se trabalha em uma faixa de temperatura entre 46 e 55°C, em todo o intervalo estabelecido para velocidade do ar de secagem (compreendido entre 0,883 e 1,023 m/s) e com tempo de secagem mantido em 180 minutos.

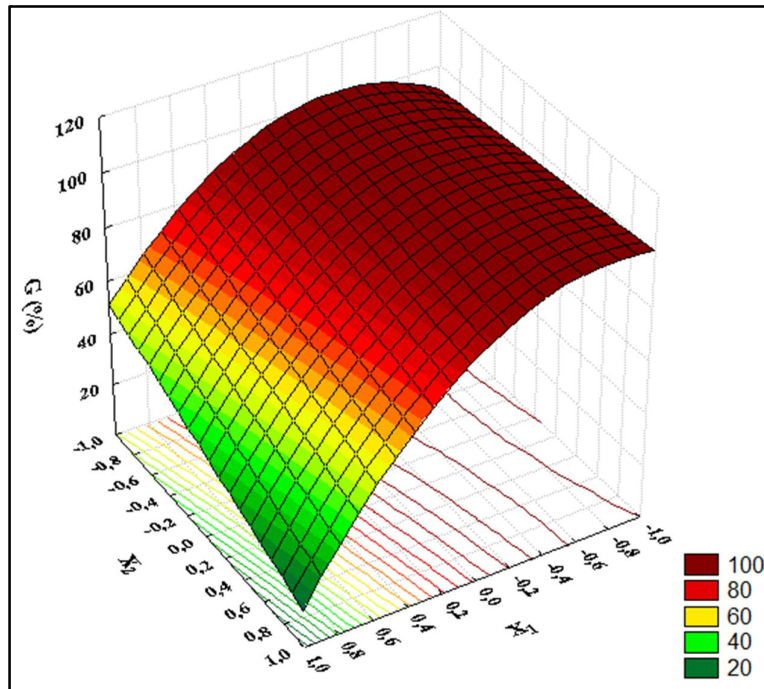


Figura 4.25- Superfície de resposta para G

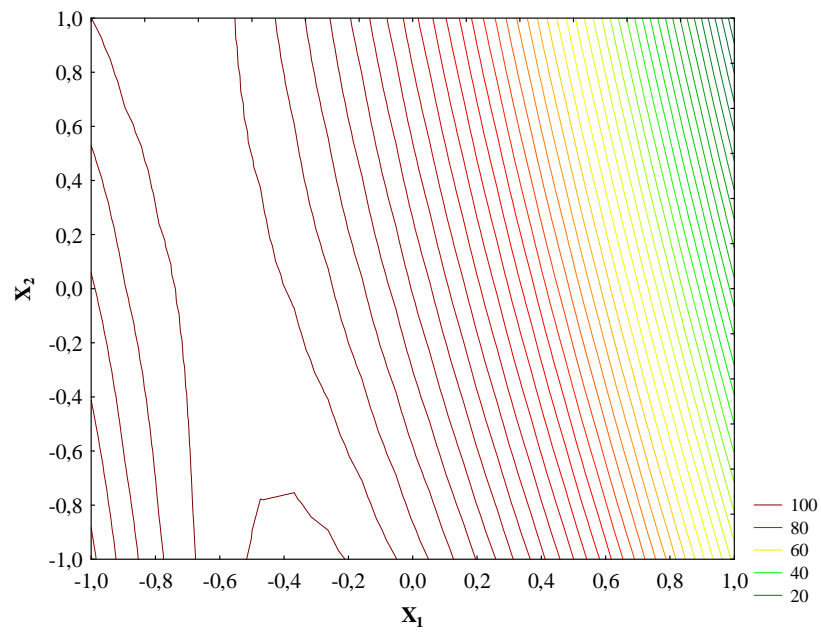


Figura 4.26–Curva de nível para G

4.6.3 Análise estatística dos resultados experimentais para a resposta IVE(índice de velocidade de emergência)

4.6.3.1 Estimativa dos efeitos e Análise de Variância para IVE

Os efeitos das variáveis de entrada sobre esta resposta IVE são verificados na Tabela 4.22, associados aos seus respectivos erros e coeficientes de regressão. Dentre estes, afirma-se em um primeiro momento, que somente os efeitos de X_2^2 , X_3^2 não apresentam influência significativa sobre a resposta em questão, por possuírem valores da mesma ordem de grandeza do erro. Observa-se ainda que ao passar do nível inferior para o superior, nas variáveis de entrada isoladas X_1 , X_2 e X_3 ocorre uma redução na resposta, sendo mais evidente para a variável X_1 (temperatura).

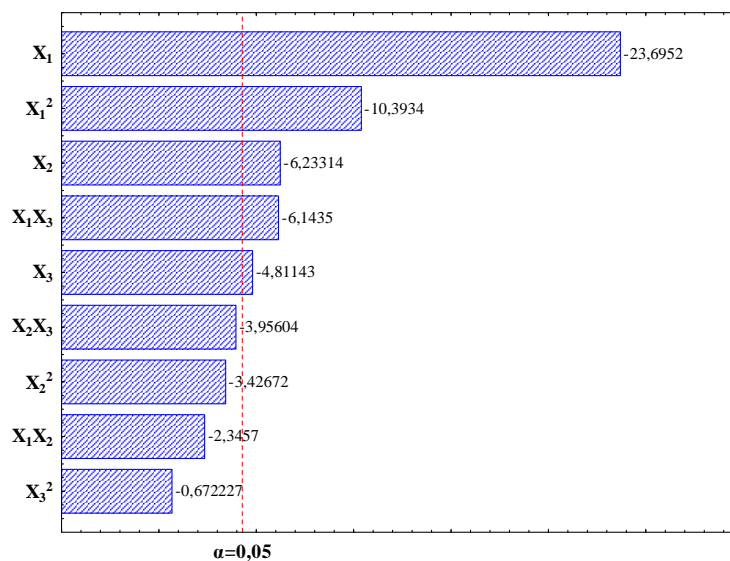
Tabela 4.22 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para IVE

Fatores	Efeitos \pm Erro	Coefficientes de regressão \pm Erro
X_1	-9,00 \pm 0,380	-4,50 \pm 0,190
X_1^2	-5,81 \pm 0,559	-2,90 \pm 0,279
X_2	-2,37 \pm 0,380	-1,18 \pm 0,190
X_2^2	-1,92 \pm 0,559	-0,96 \pm 0,279
X_3	-1,83 \pm 0,380	-0,91 \pm 0,190
X_3^2	-0,38 \pm 0,559	-0,19 \pm 0,279
X_1X_2	-1,26 \pm 0,537	-0,63 \pm 0,269
$X_1 X_3$	-3,30 \pm 0,537	-1,65 \pm 0,269
X_2X_3	-2,12 \pm 0,537	-1,06 \pm 0,269
Grande média	16,15 \pm 0,310	

Com a realização da análise de variância para esta resposta (Tabela 4.23), verifica-se que os efeitos de X_2^2 , X_3^2 e das interações X_1X_2 e X_2X_3 , não exercem influência estatisticamente significativa sobre o IVE, pois nestes casos o F_{calc} é menor que $F_{crítico}$ (18,54) e os valores de p são maiores que o nível de confiança estabelecido de $\alpha=0,05$. Estas afirmações são ilustradas no diagrama de Pareto dado pela Figura 4.27.

Tabela 4.23 – Análise de variância para a resposta IVE

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		p
				F _{calc}	F _{crítico}	
X ₁	162,0000	1	162,0000	561,4603	18,54	0,001776
X ₁ ²	31,1684	1	31,1684	108,0236	18,54	0,009131
X ₂	11,2101	1	11,2101	38,8521	18,54	0,024786
X ₂ ²	3,3881	1	3,3881	11,7424	18,54	0,075627
X ₃	6,6795	1	6,6795	23,1499	18,54	0,040585
X ₃ ²	0,1304	1	0,1304	0,4519	18,54	0,570695
X ₁ X ₂	1,5876	1	1,5876	5,5023	18,54	0,143603
X ₁ X ₃	10,8900	1	10,8900	37,7426	18,54	0,025487
X ₂ X ₃	4,5156	1	4,5156	15,6503	18,54	0,058359
Falta de ajuste	18,7948	3	6,2649	21,7131	19,16	0,044349
Erro Puro	0,5771	2	0,2885			
Total (correlação)	249,4555	14		R²= 0,9223		

**Figura 4.27**–Diagrama de Pareto para a resposta IVE

4.6.3.2 Modelo proposto para IVE

Pela análise da Tabela 4.23, observa-se que a parcela referente à falta de ajuste apresenta F_{calc} (21,71) maior que o F_{crítico} (19,16), portanto, um modelo considerando os coeficientes de regressão dispostos na Tabela 4.22, apresenta evidencia de falta de ajuste. Neste caso para fins de análise estatística os dados experimentais do índice de

velocidade de emergência foram transformados de acordo com o método de Box-Cox (BOX e COX, 1964). Este método consiste em transformar exponencialmente uma dada variável de resposta Y em $Y(\lambda)$, para minimizar problemas de heterocedasticidade (não homogeneidade de variância). Com auxílio do aplicativo Statistica 7.0 o valor de λ definido foi de 2,54 e a variável IVE foi transformada pela Equação 4.8 para $\lambda \neq 0$. Mais detalhes sobre este método podem ser verificados em Montgomery (2001) e Kuehl (2001) além de Box e Cox (1964). Os dados referentes às variáveis modificadas estão sumarizados na Tabela C.1 Apêndice C.

$$Y(\lambda) = \begin{cases} \frac{Y^\lambda - 1}{\lambda M_g^{\lambda-1}}, & \lambda \neq 0 \\ M_g \ln Y, & \lambda = 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

Onde: $M_g = e^{\left(\frac{1}{n}\right)\sum \ln Y}$ (média geométrica das observações).

No modelo proposto, dado pela Equação 4.9, foram considerados os coeficientes de regressão da variável modificada, sumarizados na Tabela C.2 (Apêndice C) ajustados à equação 4.8 para $\lambda \neq 0$. Trata-se de um modelo completo com coeficiente de determinação $R^2=0,9286$, indicando que modelo é capaz de explicar 92,86% das variabilidades experimentais. Este modelo não apresenta evidência de falta de ajuste como pode ser verificado na Tabela 4.24, que representa a análise de variância de IVE modificada, pois, neste caso, a parcela que mede a falta de ajuste do modelo apresenta F_{calc} menor que $F_{\text{crítico}}$. As Figuras 4.28 e 4.29, indicam um bom ajuste dos dados experimentais aos preditos pelo modelo e uma distribuição aleatória dos resíduos, estabelecendo que o modelo proposto é adequado e preditivo.

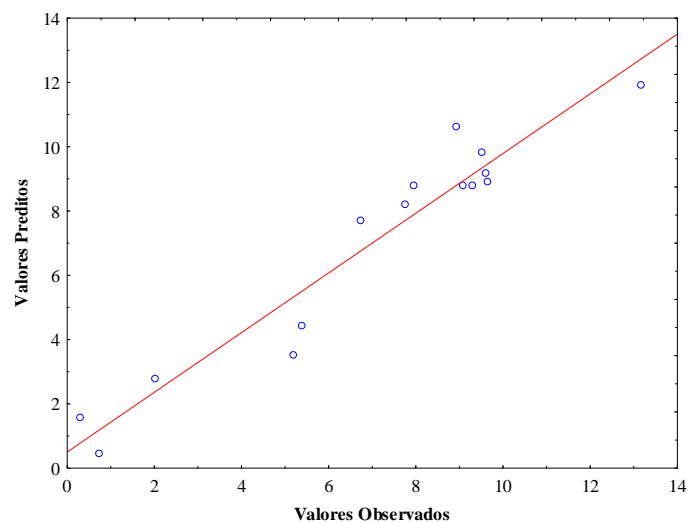
Tabela 4.24 – Análise de variância para a variável IVE modificada

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Teste F		p
				F _{calc}	F _{crítico}	
X ₁	136,3145	1	136,3145	255,1409	18,54	0,003897
X ₁ ²	13,0808	1	13,0808	24,4835	18,54	0,038501
X ₂	8,8909	1	8,8909	16,6413	18,54	0,055166
X ₂ ²	1,3768	1	1,3768	2,5770	18,54	0,249644
X ₃	2,5835	1	2,5835	4,8355	18,54	0,158923
X ₃ ²	2,3572	1	2,3572	4,4120	18,54	0,170491
X ₁ X ₂	0,8154	1	0,8154	1,5261	18,54	0,342118
X ₁ X ₃	3,7237	1	3,7237	6,9696	18,54	0,118510
X ₂ X ₃	6,8946	1	6,8946	12,9048	18,54	0,069508
Falta de ajuste	12,3507	3	4,1169	7,7056	19,16	0,117031
Erro Puro	1,0685	2	0,5343			
Total (correlação)	7172,942	14		R²= 0,9286		

$$Y^{2,54} = 1174,36 - 551,54X_1 - 251,45X_1^2 - 140,82X_2 - 81,63X_2^2 - 75,89X_3 - 106,75X_3^2 + 60,26X_1X_2 - 128,93X_1X_3 - 175,43X_2X_3 \quad (4.9)$$

A Equação 4.10 corresponde ao modelo para estimativa do Índice de velocidade de emergência em função das variáveis originais T_{ar} (°C) e U_{ar} (m/s) e t (min).

$$IVE^{2,54} = -20832,72 + 57,25T_{ar} - 1,12T_{ar}^2 + 34102,64U_{ar} - 16659,2U_{ar}^2 + 57,09t - 0,03t^2 + 57,39T_{ar}U_{ar} - 0,14T_{ar}t - 41,77U_{ar}t \quad (4.10)$$

**Figura 4.28** – Correlação entre os valores observados e os preditos para a resposta IVE

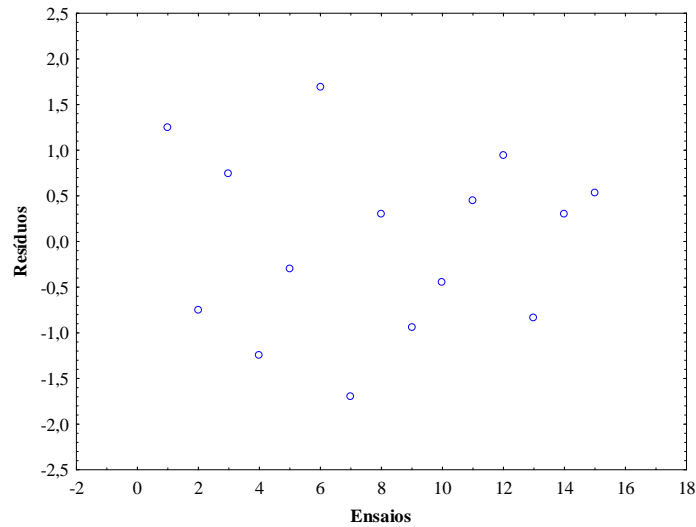


Figura 4.29 - Distribuição dos resíduos para IVE

4.6.3.3 Superfície de resposta e curvas de nível para IVE

A superfície de resposta e curvas de nível (Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente) que otimizam o IVE foram construídas relacionando as variáveis X_1 e X_3 , pois esta interação apresenta maior impacto sobre a resposta. A variável X_2 foi mantida no nível (-1) por exercer influência negativa sobre o IVE. Nestes termos, pode-se afirmar que índice de velocidade de emergência é maximizado quando a variável X_1 encontra-se entre (-0,3) e (-1), X_3 em (0,2) e (1), com X_2 mantida em (-1), correspondendo as seguintes condições para variáveis originais: temperatura do arde 40 a 50,5°C, tempo de secagem de 192 a 240 minutos e velocidade do ar de secagem em 0,883 m/s.

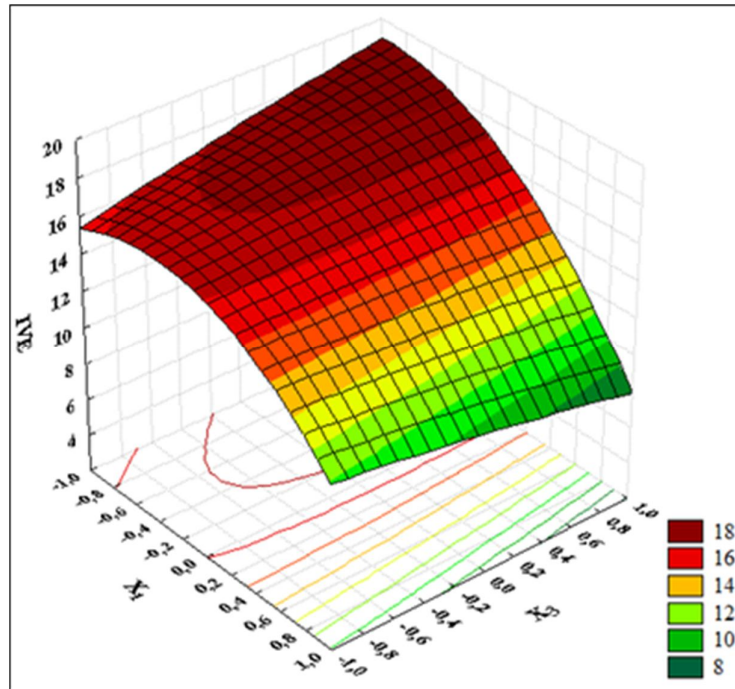


Figura 4.30- Superfície de resposta para IVE

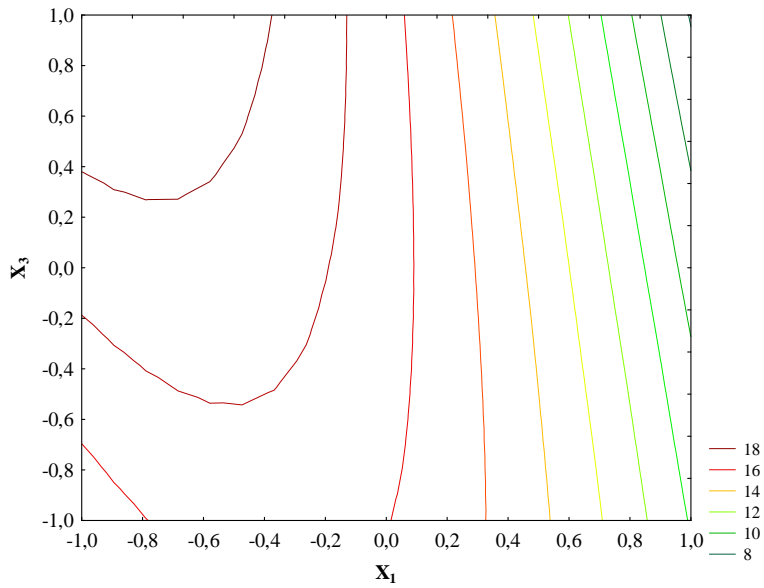


Figura 4.31- Curva de nível para IVE

4.6.4 Desejabilidade global

A otimização do processo de secagem considerando todas as variáveis de resposta foi realizada através do método desenvolvido por Derringer e Suich (1980). Trata-se de uma técnica de otimização simultânea baseada na definição de uma “função desejabilidade” para cada resposta que recebem valores entre 0 (zero) e 1 (um), onde zero 0 representa um valor inaceitável e 1 o valor mais desejável (ver detalhes no item 2.6.1).

Na Tabela 4.25 estão sumarizados os valores numéricos para o limite inferior (LI), o valor mediano (M), o limite superior (LS) e os valores dos expoentes s e t que determinam a importância da função para encontrar o valor desejado. Estes valores foram utilizados como dados de entrada no software *Statistica 7.0* com o objetivo de otimizar o processo de secagem. Observa-se ainda que os valores de desejabilidade iguais a 1 (um), foram estabelecidos para razão de umidade em torno de 0,29; percentual de germinação de 98,5% e índice de velocidade de emergência de 18,96, que são os valores desejáveis para estas respostas.

Como saída do software foi gerado o diagrama da função desejabilidade representado na Figura 4.32 que descreve as condições ótimas da secagem de sementes de feijão manteiguinha dentro da faixa de valores estabelecida nos ensaios experimentais (domínio experimental). Estas condições são apresentadas de forma codificada, conforme a última linha de gráficos da Figura 4.32, com um valor de desejabilidade global igual a 0,9475, sendo considerada por Akhanazarova e Kafarov (1982) como aceitável e excelente. Dessa forma, a otimização do processo de secagem ocorre em $X_1=0,133$, $X_2=-0,2667$ e $X_3=1$, correspondendo aos seguintes valores originais: Temperatura do ar de secagem, $T_{ar}=57^{\circ}\text{C}$, Velocidade do ar, $U_{ar}=0,934\text{ m/s}$, e tempo de secagem, $t=240$ minutos. Com estes valores é possível obter $X_R=0,39$, IVE=14,73 e $G=82,53$. Nesta análise utilizou-se um fator de grade de 30 pontos para cada uma das variáveis independentes, ou seja, os valores ótimos para as respostas e suas desejabilidades individuais foram calculados em 30^3 combinações de níveis para os fatores.

Tabela 4.25 – Limites estabelecidos para as desejabilidades individuais

Respostas	LI	M	LS	s	t
X _R	0,287 (1)	0,419 (0,5)	0,550 (0)	10	1
G	14,00 (0)	56,25 (0)	98,50 (1)	1	3
IVE	4,36(0)	11,66 (0,5)	18,96 (1)	1	5

Na primeira linha de gráficos da Figura 4.32 observa-se que a variável razão de umidade (X_R) foi afetada principalmente pela variação da temperatura do ar e tempo de secagem que provocaram a redução desta variável, resultando em um efeito negativo e desejável. As demais variáveis de resposta, percentual de germinação (G) e índice de velocidade de emergência (IVE), também foram afetadas principalmente pela temperatura que provocou um efeito negativo, porém indesejável sobre estas respostas, como pode ser observado nas 2^a e 3^a linhas dos gráficos da Figura 4.32. Verificou-se ainda que qualquer alteração nos valores das variáveis X₁ e X₃ provocaria redução no valor da desejabilidade global.

Os valores ótimos obtidos para o processo de secagem das sementes de feijão manteiguinha foram considerados satisfatórios, uma vez que a razão de umidade de 0,39 corresponde a um valor aproximado de teor de umidade de 0,12 bs, que é considerado adequado para armazenagem de sementes de caupi (ANDRADE et al., 2006; BOIAGO et al., 2013). O novo regulamento técnico do feijão (BRASIL, 2008) determina ainda que o percentual de umidade tecnicamente recomendado para fins de comercialização de feijões seja de no máximo 0,14 bs. O percentual de germinação obtido está acima do limite mínimo estabelecido para comercializar esta semente, que é de 80% conforme a instrução normativa nº 25 de 2005 (BRASIL, 2005). Para o índice de velocidade de emergência, IVE, o valor obtido (14,73) foi considerado aceitável, uma vez que está acima da média de 11,66 encontrada nos experimentos, o que favorece a rápida emergência das plântulas permitindo que estas fiquem menos vulneráveis às condições adversas do ambiente.

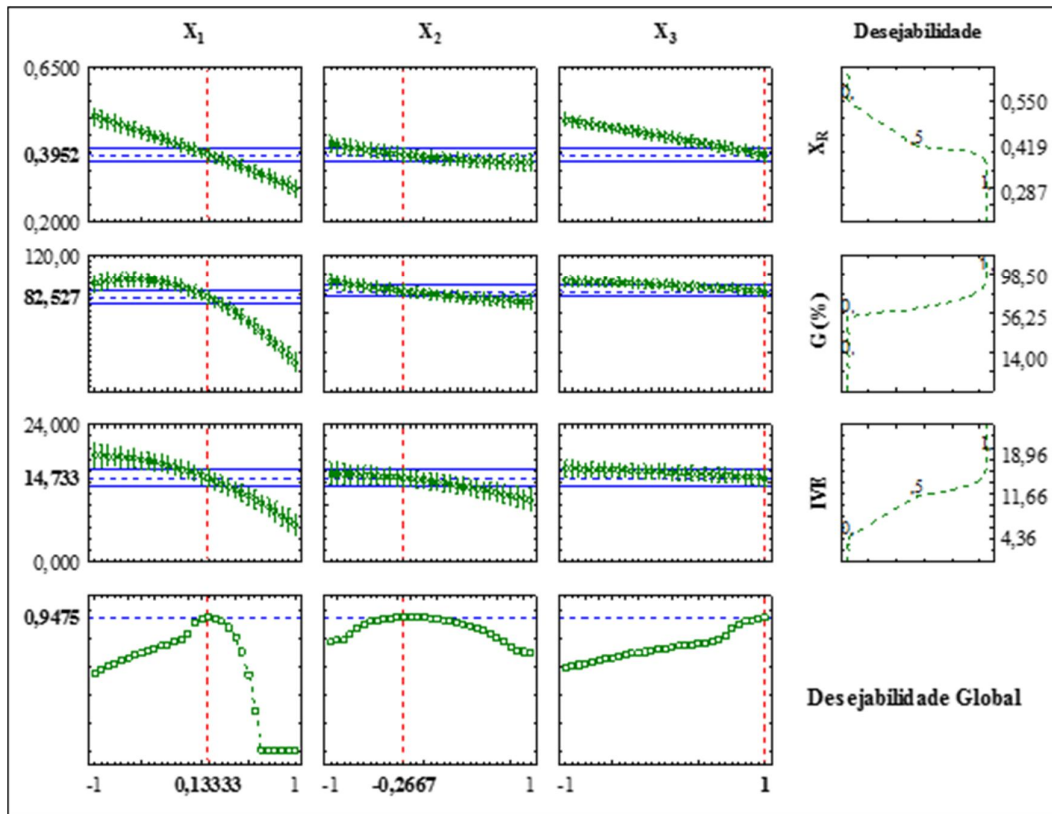


Figura 4.32– Diagrama da função desejabilidade para o processo de secagem das sementes de feijão manteiguinha

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

As características físicas, centesimal e qualitativas das amostras de feijão manteiguinha *in natura* foram determinadas com boa precisão por apresentarem coeficientes de variação abaixo de 10%. Estas características indicaram que o material se enquadra no grupo D, segundo Geldart (1973) e que apresentam boa fluidez, conforme o valor obtido para o ângulo de repouso, favorecendo o processamento das sementes em leitos móveis.

Os dados de sorção obtidos para as sementes de feijão manteiguinha, nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C foram adequadamente descritos pelo modelo de GAB, possibilitando analisar o comportamento higroscópico das sementes e estimar as propriedades termodinâmicas de interesse.

Quanto ao comportamento higroscópico, a análise das isotermas de sorção, indicaram que as sementes devem ser armazenadas em local com umidade relativa inferior a 60 % ($a_w = 0,6$) para as temperaturas de trabalho, o que proporciona um teor de umidade de equilíbrio em torno de 10 % valor este próximo ao teor de umidade na monocamada.

A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética é aplicada com sucesso nos fenômenos de sorção de umidade das sementes de feijão manteiguinha, pois se verifica que a temperatura isocinética é bem superior à média harmônica das temperaturas, tanto na dessorção como na adsorção, sendo estes processos controlados pela entalpia;

O sistema experimental utilizado nos experimentos se mostrou adequado proporcionando boa reprodutibilidade dos ensaios experimentais, uma vez que foi observada uma dinâmica satisfatória das partículas no leito como indicou o comportamento fluidodinâmico e as observações visuais. Dessa forma, foram obtidos experimentalmente os parâmetros característicos do jorro que ao serem comparados aos

valores calculados por correlações, foi possível fixar a carga de operação em 1800 g de sementes.

Quanto aos ensaios de cinética de secagem das sementes de feijão, os modelos de Midilli, Page, Henderson e aproximação por difusão, ajustaram bem os dados experimentais, sendo o melhor ajuste verificado pelo modelo de Midilli et al. (2002)

A realização dos ensaios experimentais mediante a técnica de planejamento do tipo Box-Behnken se mostrou adequada para condução e interpretação dos dados experimentais obtidos, tornando possível verificar satisfatoriamente a influência das variáveis de entrada sobre as respostas razão de umidade, percentual de germinação e índice de velocidade de emergência.

De acordo com a metodologia de superfície de respostas, valores que otimizaram a razão de umidade foram obtidos quando se manteve a temperatura entre 61 e 70°C com tempo de secagem variando entre 192 e 240 minutos e com velocidade do ar constante em 1,023 m/s. Para o percentual de germinação a otimização ocorreu quando a faixa de temperatura do ar ficou compreendida entre 46 e 55°C, a velocidade do ar entre 0,883 e 1,023 m/s, para um tempo de secagem de 3 h. O índice de velocidade de emergência foi otimizado com a temperatura compreendida entre 40 e 50,5 °C, com tempo de secagem entre 192 e 240 minutos e velocidade constante de 0,883 m/s.

Os modelos estatísticos obtidos para descrever as variáveis de resposta, foram preditivos indicando que os ajustes aos dados experimentais foram adequados e que as variáveis independentes e dependentes podem ser relacionadas pelos mesmos;

A otimização do processo de secagem das sementes de feijão manteiguinha, considerando simultaneamente todas as respostas, foi estimada quando se manteve a temperatura em 57° C, velocidade do ar em 0,934 m/s e para um tempo de secagem de 4 h. Nessas condições, foram obtidas sementes com teor de umidade final de 0,12 kg água/ kg sólido seco, germinação de 82,53% e índice de velocidade de emergência de 14,73. Estes valores garantem a qualidade das sementes para fins de cultivo.

5.2 SUGESTÕES

Visando contribuir ainda mais com a melhoria da qualidade das sementes de feijão manteiguinha são sugeridos os seguintes estudos:

- Avaliar o comportamento higroscópico das sementes em outras faixas de temperatura.
- Avaliar a eficiência energética do processo de secagem do material em leito de jorro

- Instalar um sistema de aquisição de dados visando monitorar o processo de secagem, buscando maior precisão, rapidez e agilidade na obtenção dos resultados experimentais.
- Recobrimento das sementes de feijão manteiguinha em leito de jorro com materiais fungicidas e inseticidas.
- A partir das informações do processo de secagem obtidos neste trabalho, estudar o processo em unidades de maior escala, visando o aproveitamento da matéria prima em níveis comerciais.

Referências

- ABDELRAZEK, I. D. **An analysis of thermo-chemical deposition in spouted beds.** Ph. D. thesis, Univ. of Tennessee, Knoxville, 1969.
- ADEBOWALE, A. R.; SANNI, L.; AWONORIN, S. et al. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, p. 448-452, 2007.
- ADEODATO, M. G. Análise da fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas. 2003. 179 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VOLLAZ, P. E. Enthalpia-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, v. 51, p. 1547-1549, 1986.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V, 1982.**Experiment optimization in chemistry and chemical engineering.** Mir Publishers Moscow.
- AKULICH, P.; REYES, A.; BUBNOVICH, V. Effect of peripheral gas jets on hydrodynamics and transfer phenomena of spouting beds. *Powder Technology*, v. 167, p. 141-148. 2006.
- ALMEIDA, C.; ROCHA, S.C.S. Fluidodinâmica de sementes de brócolos em leito fluidizado e leito de jorro. *Scientia Agricola*, v. 59, n. 4, p. 645-652. 2002.
- ANDERSON, R.B. Modification of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, n. 4, 686-691, 1946.
- ANDRADE, E. T.; CORREA, P. C.; TEIXEIRA, L. P, et al. Cinética de secagem e qualidade de sementes de feijão. *ENGEVISTA*, v. 8, n. 2, p. 83-95, 2006.
- ANDRADE JÚNIOR, A.S.; SANTOS, A.A.; SOBRINHO, C.A. et al., Cultivo do feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). Teresina, Embrapa Meio-Norte Sistemas de Produção, 2.2002
- ANDRADE, F. N.; ROCHA, M. de M.; GOMES, R. L. F. et al., “Estimativas de parâmetros genéticos em genótipos de feijão-caupi avaliados para feijão fresco”. *Revista Ciência Agronômica*, Fortaleza, v. 41, n. 2, p. 253-258, 2010.

- APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S.,1990, Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, v. 55, p. 475-47.
- ARAÚJO, J. P. P., WATT, E. E.,1988, *O Caupi no Brasil*, Brasília, IITA/Embrapa.
- ASAE (American Society of Agricultural Engineering), Moisture Relationships of Plant Based Agricultural Products., *Standard Engineering Practice*, St. Joseph, Michigan, 1995.
- ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P., et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jubaticaba e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 10, n. 3, p. 183-193, 2007.
- ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R., et al., Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.
- ASENJO, J.A.; MUNOZ, R.; PYLE, D.L. On the transitions from a fixed to a spouted bed. *Chemical Engineering Science*, v. 32, p. 109 - 117. 1977.
- 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
- BAJPAI, S. K.; TIWARI, P. Investigation of moisture sorption behavior of soluble sodium caseinate. *Emirates Journal of Food & Agriculture*, v. 26, p. 399-408, 2014.
- BAPTESTINI, F. M. *efeito da granulometria e da embalagem na sorção de água pelo café torrado e moído*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.
- BARBOSA, M. S., SANTOS, M. A. S., SANTANA, A. C., “Análise Socioeconômica e tecnológica na produção de feijão-caupi no município de Traquateua, nordeste paraense”, *Amazônia: Ci. & desenvolvimento*, Belém, v. 5, n. 10, p. 7-25. 2010.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V., VEGA-MERCADO, H., Dehydration of Foods. Chapman & Hall, New York, NY, p 265-288, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E.,2010,**Como fazer experimentos**. 4ª. ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 413 p.

- BOIAGO, N. P.; FORTES, A. M. T.; KULZER, S. R.. et al., Potencial fisiológico de sementes armazenadas de cultivares de feijão-caupi produzidas no estado do Paraná. *Revista Varia Scientia Agrárias*, v. 3, n. 2, p. 21-32, 2013.
- BOTELHO, S. M.RODRIGUES, J. E. L.TEIXEIRA, R. N. et al., Avaliação de genótipos de feijão-caupi, de porte semi prostrado e prostrado, na Região Norte. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, Recife. Feijão-Caupi como alternativa sustentável para os sistemas produtivos familiares e empresariais. Recife: IPA, 2013.
- BOX, G. E. P., and COX, D. R. "An analysis of transformations." *Journal of the Royal Statistical Society*, Series B (Methodological), v.26, n. 2, p. 211-243. 1964.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R., 1987, Empirical model-buinding and response surfaces. New York: Wiley.
- BOX, G.E.P., HUNTER, J.S., HUNTER, W.G., 2005, **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**, 2^a ed. Wiley Interscience.
- BRASIL, 2005, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 25 de 16dez. 2005. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, nº 243.
- BRASIL, 2008, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 12 de 28 mar. 2008. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, Seção 1, p. 11-14.
- BRASIL, 2009, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes**. Brasília, DF: MAPA, Secretaria de Defesa Agropecuária.
- BRUNAUER S, DEMING LS, TELLER E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*. v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.
- BRUNELLO, G.; NINA, G. D.; NUNES, F.C.S.; et al., Minimum Air Requirement for Spouting Mixed Particles. International Symposium on Spouted Beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 52, p. 170 – 173. 1974.
- CALADO, V. e MONTGOMERY, D., 2003. *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. 1º ed, editora E-papers. Rio de Janeiro. 260 p
- CALLEN, H. B., 1985, *Thermodynamics and an introduction to thermos statistics*. 2 ed. New York: Wiley.

- CAMPBELL, D. J. Towards understanding the kallikrein-kinin system: insight from measurement of kinin peptides. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, Ribeirão Preto, v. 33, n. 6, p. 665-677, Jun. 2000.
- CARVALHO, N. M., NAKAGAWA, J., 2000, *Sementes: Ciência, Tecnologia e Produção*, 4^a ed., Jaboticabal, FUNEP.
- CASTELLÓN, R. E. R. et al. Composição elementar e caracterização das frações lipídicas de seis cultivares de caupi. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 149-153, 2003.
- CAURIE, M. Hysteresis phenomenon in foods. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 42, n. 3 p. 45–49, 2007.
- CAVALCANTI-MATA, M.E.R.M. Efeitos da secagem em altas temperaturas por curtos períodos de tempo, em camada estacionária sobre a armazenabilidade de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.), variedade “carioca”. Avaliação experimental e simulação. Tese Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 1997.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A., 2007, *Termodinâmica*, 5 ed., McGraw Hill.
- CHAVES, J. A. F.; URBANO, E. A.; DE MEDEIROS, U. K. L.; DE MEDEIROS, M. F. D. Análise dos parâmetros de operação de um leito de jorro para secagem de suspensões. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 27 a 30 de julho de 2009. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
- CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. *Journal Agricultural Engineering Research*, vol. 76, p. 373-380, 2000.
- CHEN, C. Moisture sorption isotherms of pea seeds. *Journal of Food Engineering*, v. 58, p. 45-51, 2003.
- CHEN, C.C. and MOREY, R.V. Comparison of four EMC=ERH equations. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 32, p. 983–990, 1989.
- CHEW, V. Experimental designs industry. New York: *John Wiley & Sons*, 1957. p. 1-58.
- CHIRIFE, J., TIMMERMANN, E.O., IGLESIAS, H.A., et al. Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food products. *Journal of Food Engineering*, v. 15, 75–82, 1992.
- CHUNG, D.S. and PFOST, H.B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 10, 552–555, 1967.

- COOK, E.M., DUMONT, H.D., 1991, *Process Drying Practice*. New York, EUA, McGraw-Hill.
- CORRÊA, P. C.; AFONSO JR, P. C.; STRINGHETA, P. C.; CARDOSO, J. B. Estudo do fenômeno de adsorção de água e seleção de modelos matemáticos para representar a higroscopicidade do café solúvel. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 19-25, 2000.
- CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A.P.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Engenharia Agrícola*, v. 27, n. 2, p. 501-510. 2007.
- COSTA, C.M.L. Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (*Spilanthus oleracea*) em leito fluidizado. 2010. Tese de Doutorado (Faculdade de Engenharia Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, SP, 2010.
- COSTA, M. A. Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico. 2003. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R., 2010, **Química de Alimentos de Fennema**. 4.ed., Porto Alegre: Artmed.
- DE BOER, J.H. The Dynamic Character of Adsorption. *Clarendon Press*, Oxford, p. 61-81, 1953.
- DELOUCHE, J. C., 1968, "Precepts for seed storage". In: Proc. Short Course for Seedsmen. Mississippi State University, p. 85-118.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables," *Journal of Quality Technology*, v. 12, n. 4, p. 214-219. 1980.
- DIAS, M. C.; MARQUES, W. M.; BORGES, S. V. and MANCINI, M. C.. Efeito da secagem em leito de jorro bidimensional sobre as propriedades físicas e tecnológicas do feijão preto (*Phaseolus vulgaris*, L.). *Ciência. Tecnologia. Alimentos...*, v. 20, n. 3, p. 401-405, 2000.
- DICKIE, J. D.; SMITH, R. D. Limits to the survival of essentially orthodox seeds at low moisture contents in some woody species? France: In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON SEEDS, 4., 1992, Angers. Posters.[S.l.: s.n.], 1992.

- SANTOS, J. E. A.; BRITO, K. Q. D.; ALMEIDA, R.; et al., Determinação das propriedades físicas do feijão-caupi das variedades itaim e xique-xique em função do teor de umidade. III Congresso Nacional de Feijão-Caupi, Recife - PE, 2013.
- DUARTE, C. R. Estudo experimental e de simulação da fluidodinâmica e revestimento de partículas em leito de jorro. 2006. 197 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2006.
- DURAL, N.H. and HINES, A.L. Adsorption of water on cereal-bread type dietary fibers. *Journal of Food Engineering*, 20, 17–43, 1993.
- EARLE, R. L., 1988, Ingeniería de los alimentos: Las operaciones básicas aplicadas a la tecnología de los alimentos. 2.ed. Editorial Acribia. Zaragoza. 203 pp.
- EMBRAPA ARROZ E FEIJÃO. Home Page. 2012. Disponível em: <<http://www.cnpaf.embrapa.br/socioeconomia/index.htm>>
- EPSTEIN, N; GRACE, J. R., 2011, *Spouted and spout-fluid beds : fundamentals and applications*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2011. 340 p.
- EVANGELISTA NETO, A. A; ARAÚJO, W. M.; ALSINA, O. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; "ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A SECAGEM DE GRÃOS DE GIRASSOL EM LEITO FIXO E EM LEITO DE JORRO", p. 5735-5742 . In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemistry Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, EVERETT, D.H. (1967) The Solid–Gas Interface, Flood, E.S., Ed, Edward Arnold, London, p. 1055.
- FARIA, L. J. G., 1998, *Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em leito fixo*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- FARIA, L. J. G; COSTA, C. M. L.; ROCHA, S. C. S. Determination and analyzis of desorption isotherms and isosteric heats of annatto (*Bixa orellana L.*) seeds. **Drying'98**, Greece, v. C, p. 2041-2048, 1998.
- FARIA, L.J.G.; ROCHA, S.C.S..Optimization of annatto (*Bixa orellana L.*) drying in fixed bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. São Paulo, v. 17, n. 4-7, p. 483-495, dez. 2000.
- FELLOWS P. J.,2006,*Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e prática*. Tradução: Florencia Cladera Oliveira et al – 2º edição – Porto Alegre: Artmed.
- FENNEMA, O.R., 2000, **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza: Acribia.

- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S. et al., 2007. Box- Behnken design: An alternative for optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, v.597, p.179-186.
- FERRO-FONTAN, C; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; et al., Analysis of a 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., et al., 1982, **Princípios das operações unitárias**, 2ª ed. LTC, Ed., Rio de Janeiro-RJ.
- FRANEK, L. e JIANG, X. Orthogonal design of experiments for parameter learning in image segmentation. *Signal Processing*, v. 93, n. 6, p. 1694-1704. 2013
- FRANCISCO, F. G.; USBERTI, R.; TONELI, J. T. C. L. Ajuste de isotermas de sementes de cultivares de feijoeiro. *Revista Brasileira de Sementes*, v. 29, n. 1, p. 35-39, 2007.
- FREIRE FILHO, F. R., 1988, “Origem Evolução e Domesticação do Caupi”. In: Araújo, J. P. P., Watt, E. E. (org), *O Caupi no Brasil*, Capítulo 1, Brasília, IITA/Embrapa.
- FREIRE FILHO, F. R., RIBEIRO, V. Q., ROCHA, M. M. et al., 2011, *Feijão-caupi no Brasil: produção melhoramento genético avanços e desafios*. Teresina, Embrapa Meio-Norte.
- FREIRE FILHO, F. R.; CARDOSO, M.J.; ARAÚJO, A. G. et al., 1981, *Características botânicas e agrônômicas de cultivares de feijão macassar (Vigna unguiculata (L.) Walp.)*. Teresina, EMBRAPA-UEPAE de Teresina.
- FREIRE FILHO, F. R.; RIBEIRO, V. Q.; BARRETO, P. D.; SANTOS, C. A. A., 2005 “Melhoramento genético”. In: Freire Filho, F. R.; Lima, J. A. de A.; Ribeiro, V. Q. (Ed.). *Feijão-caupi: avanços tecnológicos*, Capítulo 1, Brasília, DF, Embrapa Informação Tecnológica, pp. 29-92.
- FROTA, K. M. G.; SOARES, R. A. M.; ARÊAS, J. A. G. Composição química do feijão caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp), cultivar BRS Milênio. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n. 2, p. 470-476, 2008.
- FURMANIAK, S. TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multi temperature fitting of data and the hierarchy of models. *Journal of Food Engineering*, v. 82, p. 528-535, 2007.
- GARCIA, D.M. Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas avícolas. *Acta Scientiae Veterinariae*, v.32, n.3, p.251-252, 2004.

- GARCÍA-PÉREZ, J. V., CÁRCEL, J. A., CLEMENTE, G., MULET, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT – Food Science and Technology*, v. 41, n. 1, p.18-25, 2008.
- GEANKOPLIS, C. J., 1998, *Processos de Transporte y Operaciones Unitarias*, 3ª ed, México, CECSA.
- GELDART, D. Types of Gas Fluidization. *Powder Technology*, volume 7, páginas 285-292. 1973.
- GELDART, D., Gas Fluidization Technology. *John Willey & Sons Inc.*, New York, NY (1986).
- GENSKOW, R. L., BEIMESCH, W. E., HECHT, J. P. et al., 2008, *Psychrometry, Evaporative Cooling and Solids Drying*, 8ª ed, Kansas, EUA, McGraw-Hill.
- GIAMI, S. Y. Compositional and nutritional properties of selected newly developed lines of cowpea (*Vigna unguiculata* L.Walp). *Journal of Food Composition and Analysis*, Oxford, v. 18, n. 7, p. 665-673, 2005.
- GIAMI, S. Y. Compositional and nutritional properties of selected newly developed lines of cowpea (*Vigna unguiculata* L.Walp). *Journal of Food Composition and Analysis*, Oxford, v. 18, n. 7, p. 665
- GOMES, F. P., 1987, *A Estatística Moderna na Pesquisa Agropecuária*. 3. ed. Piracicaba: Nobel.
- GONELI, A. L. D., 2008, *Variação das propriedades físico-mecânicas e de qualidade da mamona (Ricinus communis L.) durante a secagem e o armazenamento*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, Brasil.
- GONELI, A. L. D., CORRÊA, P. C., REZENDE, O. et al., 2007, “Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem.” *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 27, n. 01, p: 135-140.
- 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.
- GUGGENHEIM, E.A. Application of Statistical Mechanics. Clarendon Press, Oxford, pp. 186–206, 1966.
- HALL, C.W.,1980, *Drying and storage of agricultural crops*. Westport: AVI Publishing Company, Inc.
- HENDERSON, S. M. – Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of the ASAE*. v. 17, n.º 6, p. 1167-1172.(1974)

- HENDERSON, S.M. A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, v. 33, p. 29–31, 1952.
- HERNÁNDEZ, C.R.; VENDRAMIM, J.D., 1997, “Avaliação da bioatividade de extratos aquoso de *meliaceae* sobre *spodoptera frugiperda*”. *Revista de Agricultura*, v.72, n.3, p.305-317.
- HETZEL, S., 2009, “Com preço alto, área do feijão deve crescer”. In: *Agrianual: anuário da agricultura brasileira*. São Paulo, Instituto FNP, p. 312-313.
- HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C.; GOLDSMAN, D. M.; et al, 2006, *Probabilidade e Estatística na Engenharia*. Rio de Janeiro: LTC,
- IDLIMAM, A.; LAMHARRAR, A.; ABDENOURI, N.; et al., Thermodynamic Properties and Moisture Sorption Isotherms of *Argania spinosa* and *Zygophyllum gaetulum*. *Journal of Agronomy*, v. 7, p. 1-14, 2008.
- IGLESIAS, H.A. and CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food materials. *Journal of Food Technology*, v. 11, p. 109–116, 1976.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos (versão eletrônica). Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tigles. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- IUPAC. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- JAYAS, D.S., CENKOWSKI, S., 2006. “Grain property values and their measurement”. In: MUJUMDAR, A. S. (ed), *Handbook of Industrial Drying*, 3^a ed, Capítulo 1, Philadelphia, EUA, Taylor & Francis Group.
- JASON, A. C. – Drying and dehydration. In *Fish as food*, Borgstrom G(Ed.), Processing PartI., v. 3p. 1–54. 1965,
- JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flow ability to maximize plant output. *Chemical Engineering Progress*, v. 95, n. 4, p. 25-34, 1999.
- KEEY, R. B. , 1978, *Introduction to Industrial drying operations*. Oxford: Pergamon Press.
- KEEY, R. B. Drying of loose and particulate materials. New York: *Hemisphere Pub. Corp.* Capítulo 2, p. 11-27, 1992.

- KHURI, A. 1.; CORNELL, J. A., 1987, *Response surfaces: designs and analyses*. New York: Mareei Dekker.
- KREYGER, J., 1973, "Practical Observations on the Drying of Seed." *Seed Science and Technology*. Zurich, v.1, n. 3, pp.:645-670.
- 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.
- KUEHL, R. O., 2001, **Diseño de Experimentos**. 2ª ed. México: Thomson Learning
- LASSERAN, J.C., 1978, "Princípios gerais de secagem." *Revista Brasileira de Armazenamento*, v.3, n.3, p. 17-46.
- LEFFER, J. E.; GRUNDWALD, E 1963. **Rates and Equilibria of Organic Reactions**; Wiley & Sons Ltd.: New York.
- LEWICKI, P. P. "Data and models of water activity. II". Solid foods. In: RAHMAN, M. S. (Ed.). Food properties handbook. 2. ed. Boca Raton: CRC, 2009. p. 67-151.
- LEWIS, W. K. – The Rate of Drying of Solid Materials. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. v. 13, n.º 5, p. 427-432, 1921.
- LIMA JR., M.J.V., FIGLIOLIA, M.B., PIÑA-RODRIGUES, F.C.M, et al., 2010 "Análise de Sementes." In: Lima Junior, M. J. V. (ed), *Manual de Procedimentos para Análise de Sementes Florestais*, Capítulo 1, Manaus, AM, Brasil, UFAM.
- LIMA, A. C. C.; ROCHA, S. C. S. Bean drying in fixed, spouted and spot-fluid beds – comparison and empirical modeling. In: Inter-American drying conference (IADC). 1997, Itú. *Proceedings*. Itú: DTF/FEQ/UNICAMP, 1997, p. 165-172.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, Davis, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- MAGUIRE, J.D. Speed of Germination Aid in selection and Evaluation for Seedling Emergence and Vigor. *Crop Science*, v. 2, nº 2, p. 176-177. 1962.
- MAIA, F. M. M. et al. Proximate composition, amino acid contend and haem agglutinating and trypsin-inhibiting activities of some Brazilian *Vigna unguiculata* (L.) Walp cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, v. 80, n. 4, p. 453-458, 2000.

- MALEK, M. A.; LU, B. C. Y. Pressure drop and spoutable bed height in spouted bed. *Industrial and Engineer Chemical Process Design and Develop*, v.4, p.123-128, 1965.
- MANURUNG, F. Studies in the spouted bed technique with particular reference to low temperature coal carbonization. Tese de Doutorado, University of New South Wales, Kensington, Australia (1964).
- MARCOS FILHO, J.; CICERO, S.M.; SILVA, W.R., 1987, *Avaliação da qualidade das sementes*. Piracicaba, SP, FEALQ.
- MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Hydrodynamic Characteristics of Jet Spouted Beds. Canadian *Journal of Chemical Engineering*, v. 61, p.377-381. 1983.
- MARKOWSKI, M.; BRIALOBZEWISKI, I.; MODRZEWSKA, A. Kinetics of spouted-bed drying of barley: Diffusivities for sphere and ellipsoid. *Journal of food engineering*, v. 96, p. 380-387, 2010.
- MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P.C.; REZENDE, O., et al, Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, p. 301-306, 2007.
- MATHLOUTHI, M. Water content, water activity, water structure and stability of foodstuffs. *Food Control*, Guildford, v. 12, n. 7, p. 409-417, 2001.
- MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N.,1974,**Spouted Beds**.1.ed London: Academic Press.
- MATHUR, K.B.; GISHLER, P.E.A technique for contacting gases with solid particles.*American Institute of Chemical Engineers Journal* v. 1, p.157–164. 1955.
- MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. Evaluacion de modelos matematicos de isothermas desorcion en oca (*Oxalis tuberosa mol*), olluco (*Ullucus tuberosus loz*) y algunos derivados. In: ICongresso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273,1995.
- MAYTA, S.M.A.; MASSARANI, G.; PINTO, J.C. Modeling of grain drying in continuous cross-flow sliding bed dryers. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.74, 1996.
- MC CABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P., 1998, *Operaciones Unitarias em Ingenieria Quimica*, Madrid, Espanha, McGraw-Hill.
- MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, v. 60, p.157-165, 2003.

- MCMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, v. 38, p. 505–510, 2005
- MEDEIROS FILHO, S., TEÓFILO, E. M., 2005, “Tecnologia de Produção de Sementes”. In: Freire Filho, F. R., Lima, J. A. A., Ribeiro, V. Q (eds). *Feijão-caupi: avanços tecnológicos*, Capítulo 14, Brasília, DF, Embrapa Informação Tecnológica, pp. 500-519.
- MENKOV N. D. Sorption equilibrium moisture content of the seeds of several tobacco varieties. *Journal Agricultural Engineering Research*, v. 72, p. 347-353, 1999.
- MENON, A. S., MUJUMDAR, A. S., 1987, “Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers.” In: Mujumdar, A. S. (ed), *Handbook of Industrial Drying*, 1ª ed., Capítulo 9, New York, EUA, Marcel Dekker Inc.
- MESSE, J. Y. **Therm Excel**. Issy Les Moulineaux: n. 45188030600019, 2003
- MDIC (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR). Alice Web 2. Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z.A new model for single-layer drying. *Drying Technology*, Philadelphia, v.20, n.7, p.1503–1513, 2002.
- MODESTO JUNIOR, M. S., ALVES, R. N. B., 2012, “Custo de Produção de Feijão-caupi Cultivado em Sistemas de Parcagem e Tração Animal, no Município de Tracuateua, Pará”, *Amazônia: Ci. & desenvolvimento*, v. 8, n. 15, pp. 7-16.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S.A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 513-518. 2005.
- MONTGOMERY, D. C., 2001, **Design and Analysis of Experiments**, John Wiley & Sons, 5ª ed. New York.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F., 2004, **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC.
- MORAIS, S. J. da S., Cinética de secagem de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). 2010. 92 p. (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis.
- MORAIS, S.J.S.; DEVILLA, I.A.; FERREIRA, D.A.; TEIXEIRA, I.R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.). *Revista Ciência Agronômica*, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.

- MPOTOKWANE, S.M., GADITLHATLHELWE, A., SEBAKA, A., *et al.* 2008. Physical properties of Bambara groundnuts from Botswana. *Journal of Food Engineering*. 89: 93-98.
- MUJUMDAR, A. S., 1995, *Handbook of Industrial Drying*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995, 742p.
- MUJUNDAR, A. S., 2006, "Principles, Classification, and Selection of Dryers," In: MUJUMDAR, A. S. (ed), *Handbook of Industrial Drying*, 3^a ed, Capítulo 1, Philadelphia, EUA, Taylor & Francis Group.
- MUKHLENOV, I. P.; GROSHTEIN, A. E. Investigation of a spouting bed. *Khim.Prom. (Moscou)* v.41, p.443, 1965.
- MULET, A.; GARCYA-PASCUAL, P.; SANJUAN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium Isotherms and isotheric heats of morel (*Morchella esculenta*). *Journal of Food Engineering*, London, v.53, p. 75-81, 2002.
- MYHARA, R., M. TAYLOR and I. AL-BULUSHI, 1996. Moisture sorption isotherms and composition of Omani dates. *J. Food Eng.*, 37: 471-479.
- NASCIMENTO, C. A. O.; DELLA NINA, G.; BRUNELLO, G., Perda de carga em leite de jorro constituído por misturas de partículas, 1^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, 1976.
- NASCIMENTO, L. D., 2014. Caracterização, análise fluidodinâmica e secagem de sementes de painço em leite de jorro. Dissertação de mestrado. 141p. Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém.
- NEVES, V. A.; PEREIRA, D. D.; SHOSHIMA, A. H. R.; TAVANO, O. L. Características da solubilidade protéica e isolamento da globulina principal de caupí (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) cultivar BR 14-mulato. *Alimentos e Nutrição*, Araraquara, v. 14, n. 1, p. 47-55, 2003.
- NOSHAD, M.; MOHEBBI, M.; SHAHIDI, F.; MORTAZAV, S. A. Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food and Bioproducts Processing*, v. 90, p. 266-274, 2012.
- OLAZAR, M.; LOPEZ, G.; ALTZIBAR, H.; et al., Effect of temperature on the drying of sawdust in a conical spouted bed. European Drying Conference – Euro Drying 2011. Palma. Balearic Island, Spain, 26-28. October 2011
- OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M.J.; AGUAYO, A.T.; ARANDES, J.M.; BILBAO, J. Hydrodynamics of nearly flat base spouted beds. *The Chemical Engineering Journal*, v. 55, p. 27-37. 1994.

- OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption characteristics of microalgae (*Spirulina platensis*). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 01, p. 189-197, 2009.
- OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Phycocyanin content of *Spirulina Platensis* dried in spouted bed and thin layer. *Journal Food Process Engineering*, v. 31, p. 34-50, 2008.
- OLIVEIRA, G. H. H. et al. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, Oxford, v. 46, n. 10, p. 2077-2084, 2011.
- OLIVEIRA, J. R.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R.; DUARTE, M. E. M. Isotermas de dessecção de grãos de feijão macassar verde (*Viagna unguiculata* (L.) Walpers), variedade sempre-verde. *Revista Brasileira de produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.6, n.1, p. 61-70, 2004.
- OLUWATOSIN, O. B. Genetic and environmental variability in starch, fatty acids and mineral nutrients composition in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.)Walp). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, v. 78, n. 1, p. 1-11, 1998.
- ORTEGA-RIVAS, E., 2011, **Unit Operations of Particulate Solids -Theory and Practice**. CRC Press, página 265. (249 – 279).
- OSWIN, C.R. The kinetics of package life. III. Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry* (London),65, 419–421, 1946.
- OWER, E.; PANKURST, R.C. The measurement of flow. 5 ed. New York: *Pergamon Press*,p.51-54, 1977.
- PAGE, G.- Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layers. M.Sc.Thesis. West Lafayette: Purdue University, Indiana, 1949.
- PALLAI, E., T.,MUJUMDA A.S. 2006. Spouted bed drying. In: Mujumdar, A.S. (ed.). Handbook of industrial drying. Third edition. CRS Press, New York. 1.312p.
- PALLAI, I.; NEMETH, J. Analysis of flow forms in a spouted bed apparatus by the so-called phase diagram. In: **INTERNATIONAL CONGRESS CHEMICAL ENGINEER (CHISA)**, 3., Praga, 1969. Praga: Czechoslovak Society for Industrial Chemistry, 1969. C.2.4.
- PARK, K. J.; ANTONIO, G.C.; OLIVEIRA, R.A. De;PARK, K.J.B. Conceitos de processo e equipamentos de secagem. 121p. 2007.
- PARK, K.J.; NOGUEIRA, R.I. Modelos de ajuste de isotermas de sorção de alimentos. *Engenharia Rural*, Piracicaba, v.3, n.1, p.81-6, 1992.

- PERRY, D.A., 1981, *Handbook of vigour test methods*, Zurich, Switzerland, International Seed Testing Association (ISTA).
- PESKE, S.T.; VILLELA, F. Secagem de sementes. In: PESKE, S. T.; ROSENTHAL, M.; ROTA, G.R.M. Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos. Pelotas: UFPel, 2003, p. 283-322.
- PFOST, H.B., MOURER, S.G., CHUNG, D.S., and MILLIKEN, G.A. Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains. Technical Report 76-3520. *American Society of Agricultural Engineers*, St. Joseph, MI, 1976
- PICELLI, R. M.; ARRIECHE, L. S.; SARTORI, D. J. M. Análise das energias envolvidas no processo de dessecção de umidade em sementes silvestres. *Rev. de Ci. Exatas*, RJ, EDUR, v. 27/31, n. 2, jul-dez, p. 07-25, 2012.
- POLING, B. E., THOMSON, G. H., FRIEND, D. et al. "Physical and Chemical Data" In: Green, D. W., Perry, R. H. (eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8rd ed., chapter 2, New York, USA, McGraw-Hill.
- POPINIGIS, F., 1985, *Fisiologia da semente*, 2ª ed., Brasília, DF, Ministério da Agricultura, AGLIPAN.
- PRADO, M. E. T.; ALONSO, L. F. T.; SALES, A. F.; PARK, K. J. Isotermas de sorção de tâmaras: Determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, p.143-146, 1999.
- PREET, K.; PUNIA, D. Proximate composition, phytic acid, polyphenols and digestibility (*in vitro*) of four brown cowpea varieties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, Oxford, v. 51, n. 3, p. 189-193, 2000.
- PRVAN, Tania, STREET, Deborah. J. An annotated bibliography of application papers using certain classes of fractional factorial and related designs. *Journal of Statistical Planning and Inference*, n.106, p.245-269, 2002.
- QUIN, F. M., 1997, "Introduction". In: Sing, B. B., Mohan Raj, D. R., Dashiell, K. E., Jackai, L. E. N., (eds), *Advances in cowpea research*. Ibadan, IITA-JIRCAS. Pp 9-15.
- RADÜNZ, L. L.; AMARAL, A. S.; MOSSI, J. A.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. *Engenharia na Agricultura*, v.19, n.1, 2011.
- RAHMAN, S. Food Properties Handbook. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 1-86, 1995.

- RAMANA, G. V.; SARAVANAN, P.; KAMAT, S. V., et al, 2012. Optimization of sputtering parameters for Sm Co thin films using design of Experiments. *Applied Surface Science*. v.261, p. 110– 117.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.12, n.2, p.171-178, 2010.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. *Engineering Properties of Foods*. New York: Academic Press, 2005, 3ed, p. 239-326
- ROBERTS, E.H. Predicting the storage life of seeds. *Seed Science and Technology*, Zurich, v.1, p.499-514, 1973.
- RODRIGUES, M, I; IEMMA, A. F.,2005, **planejamento de Experimentos e otimização de processos: Uma estratégia seqüencial de planejamentos,-** 1ª Ed – Campinas, SP: casa do pão editora.
- RODRIGUES, J. E., BOTELHO, S., RODRIGUES, E. F., & POLTRONIERI, M. C.. "Avaliação sócio-econômica do cultivo do feijão-caupi [*Vigna unguiculata* L.(Walp)], cv. Manteiguinha pela agricultura familiar no município de Salvaterra, Marajo, Pará". Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2009.
- ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption properties of chitosan. *Food Science and Technology*, v. 43, p. 415- 420, 2009.
- RÜFER, A.; RESCHETILOWSKI, W.A study on the bifunctional isomerization of n-decane using a superior combination of design of experiments and kinetic modeling *Chemical Engineering Science*, Vol.75, p.364-375, 2012.
- SALGADO, S. M. et al. Caracterização físico-química do grânulo do amido do feijão caupi. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 3, p. 525-530, 2005.
- SAMPAIO, L. et al. Apreciações relativas a dinâmica do leito de jorro cônico convencional e modificado. In: XII Encontro Sobre Escoamento em Meios Porosos, Maringá, Pr. 198. Anais do XII ENEMP, Pr., 1984, v. 1, p. 218-235.
- SAMPAIO, L.S.V. Dinâmica do leito de jorro. Rio de Janeiro, 1978. 120p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- SAN JOSE, M. J.; OLAZAR, M.; AGUADO, R. E.; BILBAO, J. Influence of the conical section geometry on the hydrodynamics of shallow spouted. *Chemical Engineer Journal*, v.62, p.113-120, 1996.
- SANTANA, E.B. Análise experimental do comportamento fluidodinâmico e da secagem de sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) em leito de jorro. 2011, 142p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém.
- SANTOS, M. A. S.; REBELLO, F. K.; HOMMA, A.K.O., 2009, “Fontes de crescimento da produção de feijão-caupi no Estado do Pará, no período de 1998-2008”. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Feijão-Caupi*. Belém, Embrapa Amazônia Oriental, 24-28 de agosto de 2009.
- SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. *Advents in Food Research*, v. 7, n. 9, p. 83-127, 1957.
- SILVA, V. A. Monitoramento de regimes de contato gás-sólido em leito de jorro cone-cilindro por medidas de queda de pressão em tempo real. 1998. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- SKAAR, C. 1989: Wood-water relations. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer Verlag
- SMANIOTTO, T. A. S.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C., *et al.* Isotermas e calor latente dos grãos de milho da cultivar AG 7088. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, Sete Lagoas, v. 11, n. 3, p. 311-321, 2012.
- SMIDERLE, O. J., MARINHO, J. T. S., GONÇALVES, J. S. P. *et al.*, 2009, “Colheita e Armazenamento de Grãos e Sementes”. In: Zilli, J. E., Vilarinho, A. A., Alves, J. M. A. (eds). *A Cultura do Feijão-caupi na Amazônia Brasileira*, 1ª ed., capítulo 10, Bao Vista, RR, Brasil, Embrapa Roraima.
- SOUSA, K.A.; RESENDE, O.; CHAVES, T.H.; COSTA, L.M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). *Revista Ciência Agronômica*, v. 42, n. 4, p. 883-892. 2011.
- SPADA, J. C.; NOREÑA, C. P. Z.; MARCZAK, L. D. F.; TESSARO, I. C. Water adsorption isotherms of microcapsules with hydrolyzed pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch as wall material. *Journal of Food Engineering*, v. 114, p. 64-69, 2013.

- STELLE, W. M, MEHRA, K. L., 1980, "Structure, evolution and adaptation to farming system and environment in *Vigna*". In: Summerfield, D.R; Bunting, A.H. (eds.), *Advances in Legume Science*. England: Royol Botanic Gardens, Kew, UK, p.459-468.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. New York: *Gordon and Breach Science Publishers*, 1986.
- SUN, D.W.; WOODS, J.L. Low temperature moisture transfer characteristics of wheat in thin layers. *Transactions of ASAE*, St. Joseph, v.37, n.4, p.1919-1926, 1994.
- TARANTO, O. P., 1992. *Estudo experimental da dinâmica em um leito de Bi-dimensional: aplicação em recobrimento de comprimidos*. Tese de D.Sc. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- THOMPSON, T.L., PEART, R.M., and FOSTER, G.H. Mathematical simulation of corn drying- A new model. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, v. 11, n. 4, p. 582–586, 1968.
- THYS, R. C. S.; NOREÑA, C. P. Z. ; MARCZAK, L. D. F.; AIRES, A. G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. *Journal of Food Engineering*, v. 100, p. 468-473, 2010.
- TREYBAL, R. E., 1981, *Mass-Transfer Operations*, 3^a ed., International edition, McGraw-Hill.
- UEMAKI, O.; YAMADA, R.; KUGO, M. Particle Segregation in a Spouted Bed of Binary Mixtures of Particles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 61, p. 303 - 307. 1983.
- VALENTE, M. C. C. Avaliação das condições de secagem no rendimento e na qualidade do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.). 2011. 175p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011.
- VAN DEN BERG, C., BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems. In:Rockland, L.B., Stewart, F. (Eds.), *Water Activity: Influence on Food Quality*. AcademicPress, New York, p. 147–177, 1981.
- VASCONCELOS, E. C., 2004. Uma aplicação da metodologia Projeto e Análise de Experimentos na construção de matrizes QFD. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá (MG) 186 p.

- VERMA, L.R.; BUCKLIN, R.A.; ENDAN, J.B.; WRATTEN, F.T. Effects of drying air parameters on rice drying models. *Transactions of the ASAE*, v.28, p.296-301, 1985.
- WANDER, A. E. Produção e participação brasileira no mercado internacional de feijão-caupi. In: CONGRESSO NACIONAL DE FEIJÃO-CAUPI, Recife. Feijão-Caupi como alternativa sustentável para os sistemas produtivos familiares e empresariais. Recife: IPA, 2013.
- WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. *Transaction of ASAE*, St. Joseph, v.11, ASAE Paper n.78-3001, 1978.
- WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, v. 14, p. 269-287, 1991.
- WAUGHON, T. G. M. Caracterização e processamento do resíduo fibrosos gerados na industrialização do suco de abacaxi. 2006. 58p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.
- WEBB, P. A.; ORR, C. Modern Methods of Particle Characterization .In: Chapter 1 of “*Analytical Methods in Fine Particle Technology*”. Norcross (USA): Micromeritics Instrument Corporation. p. 1-17. 1998
- WELTI, J.; VERGARA, F. Atividade de água / Conceito y aplicación em alimentos com alto contenido de humedad. In: AGUILERA, J.M. **Temas em Tecnologia de Alimentos**. Santiago de Chile: Universidad de Santiago de Chile, 1997. p.11-26.
- WESTGATE, N., LEE, J. Y., LADISCH, M. R. (1992) Modelling of equilibrium sorption of water vapor on starchy materials. *American Society of Agricultural Engineers*. v. 35, 213-219.
- WOUTERS, I.M.F.; GELDART, D. Characterising semi-cohesive powders using angle of repose. *Particle & Particle Systems Characterization*, v.13, n.4, p.254-259, 1996.
- YAGCIOGLU A, DEGIRMENCIOGLU A, CAGATAY F.– Drying characteristic of laurel leaves under different conditions. Proceedings of the 7th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy in Agriculture. (1999), p. 565–569
- YALDIZ, O.; ERTEKIN C. –Thin layer solar drying of some vegetables. *Drying Technology*. V. 19, n.º 3-4 (2001), p. 583–596.
- YOKOGAWA, A.; ISAKA, M. Pressure drop and distribution of static pressure in the spouted bed. *Hitachi Zosen Giho*, v. 32, p. 47–53. 1971.

Apêndice A

Dados Higroscópicos, distribuição dos resíduos gerados pelo ajuste de modelos às isothermas de sorção e dados termodinâmicos de sorção das sementes de Feijão manteiguinha

Tabela A 1 - Dados experimentais de dessorção

40°C		55°C		70°C	
X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w
0,30003	0,859	0,28192	0,875	0,26164	0,875
0,25586	0,819	0,22085	0,795	0,21317	0,842
0,22050	0,768	0,18130	0,753	0,16978	0,763
0,19774	0,722	0,15700	0,693	0,14089	0,724
0,17559	0,657	0,13908	0,644	0,11412	0,658
0,16011	0,617	0,13341	0,615	0,10727	0,617
0,13750	0,577	0,11324	0,588	0,09085	0,583
0,13166	0,531	0,10920	0,533	0,07583	0,505
0,11486	0,4760,	0,09427	0,472	0,06990	0,450
0,10284	0,405	0,08197	0,427	0,06347	0,417
0,09210	0,381	0,07362	0,360	0,05671	0,355
0,09028	0,319	0,06976	0,309	0,04045	0,311
0,06662	0,258	0,05787	0,283	0,03419	0,272
0,05917	0,223	0,04811	0,250	0,03270	0,250

X_{eq} em kg de água /kg sólido seco e a_w adimensional

Tabela A 2 - Dados experimentais de adsorção

40°C		55°C		70°C	
X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w
0,03755	0,209	0,02905	0,217	0,01862	0,229
0,04765	0,262	0,03611	0,281	0,02435	0,257
0,06088	0,334	0,04835	0,343	0,03280	0,293
0,06532	0,382	0,05427	0,370	0,03996	0,354
0,07071	0,433	0,06170	0,433	0,05331	0,456
0,07404	0,485	0,07029	0,481	0,05859	0,499
0,09168	0,540	0,07690	0,512	0,07030	0,531
0,10318	0,583	0,08447	0,575	0,07974	0,602
0,12097	0,624	0,10024	0,649	0,10803	0,678
0,13888	0,688	0,11741	0,679	0,11677	0,719
0,16275	0,719	0,13846	0,718	0,13498	0,752
0,19826	0,795	0,16255	0,768	0,14194	0,770
0,22888	0,842	0,21080	0,839	0,18257	0,821
0,28079	0,880	0,26515	0,890	0,22703	0,861

X_{eq} em kg de água /kg sólido seco adimensional

Figura A 1 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de desorção a 40°C

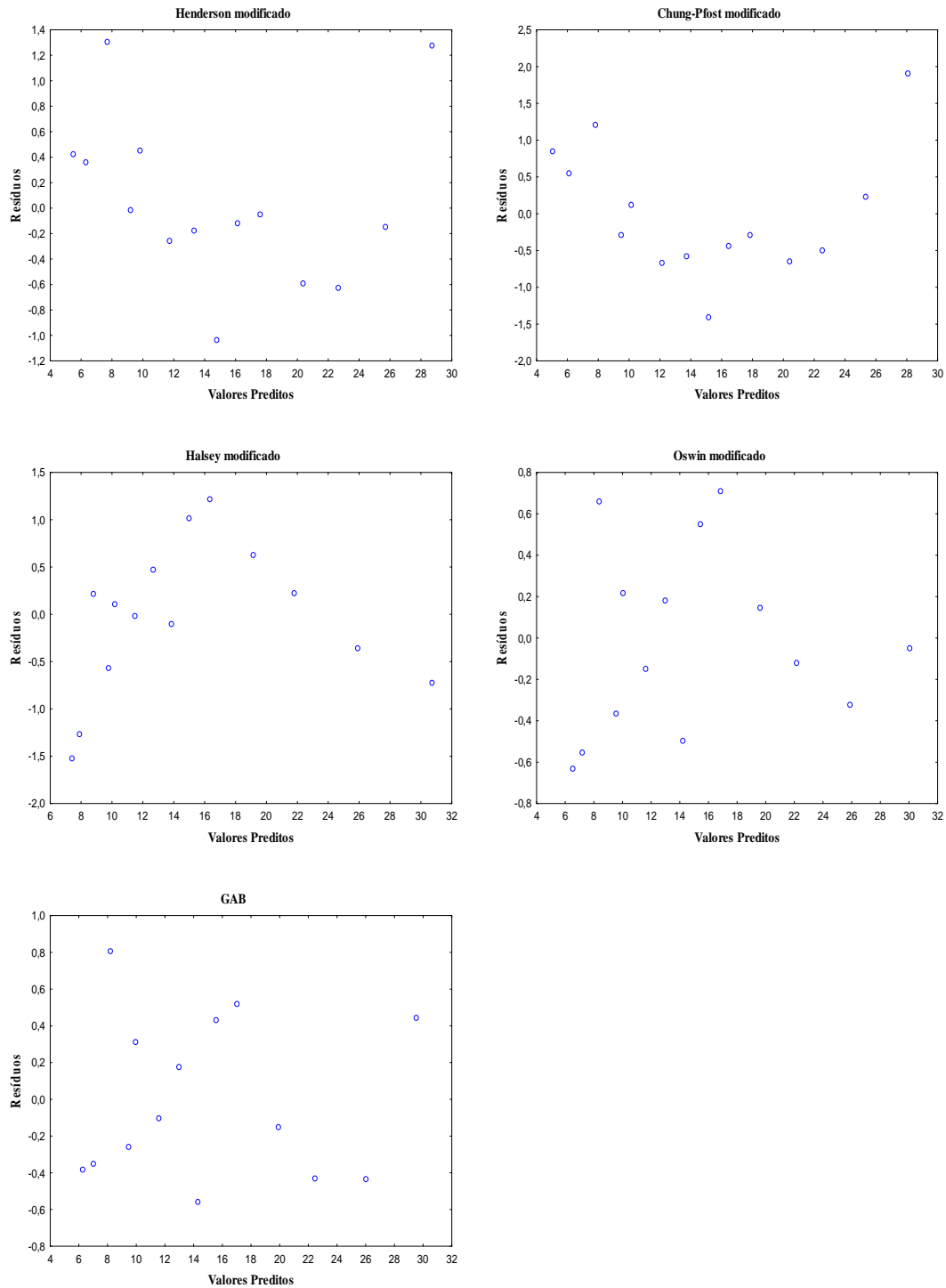


Figura A 2 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 40°C

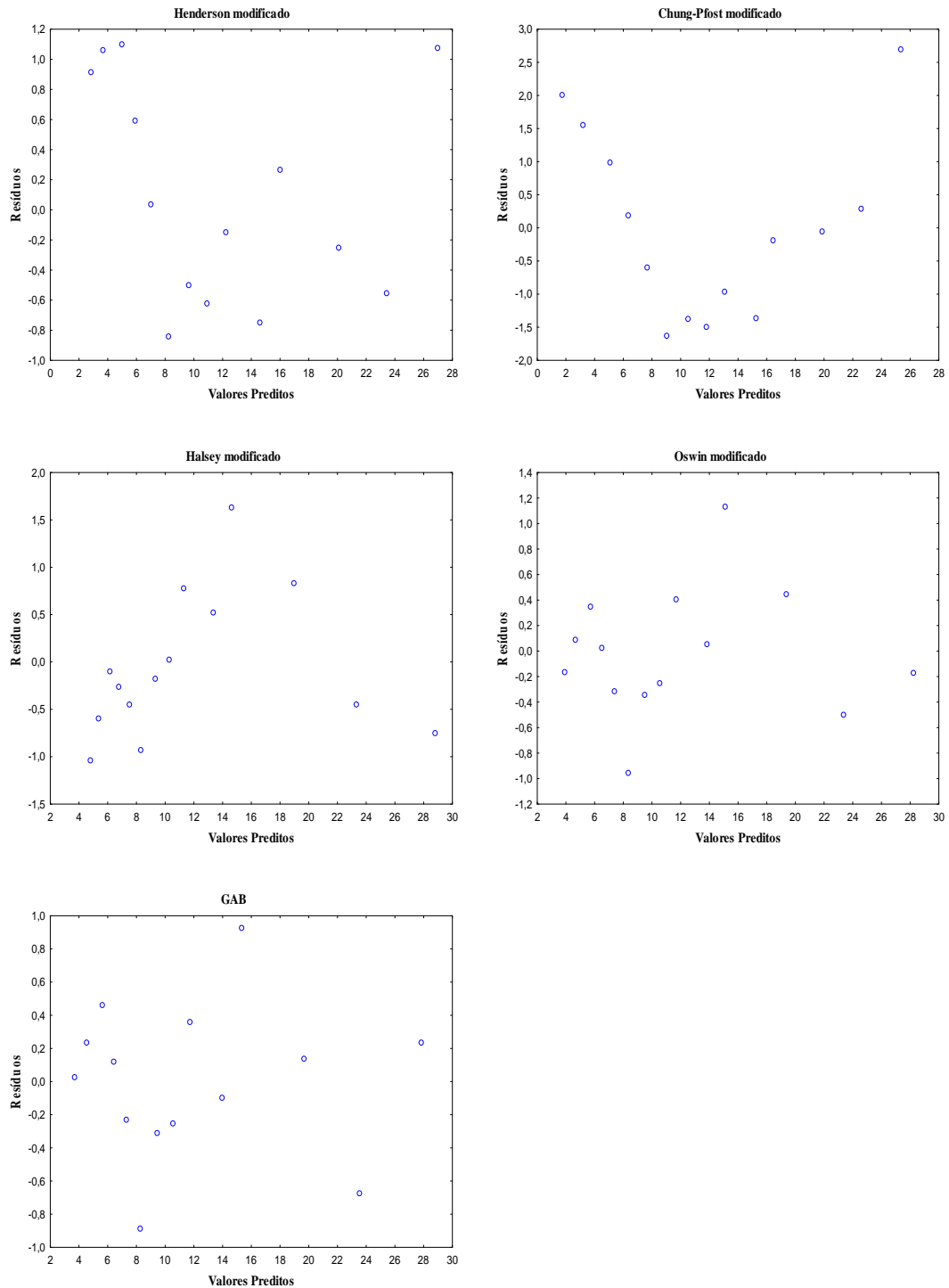


Figura A 3 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de dessorção a 55°C

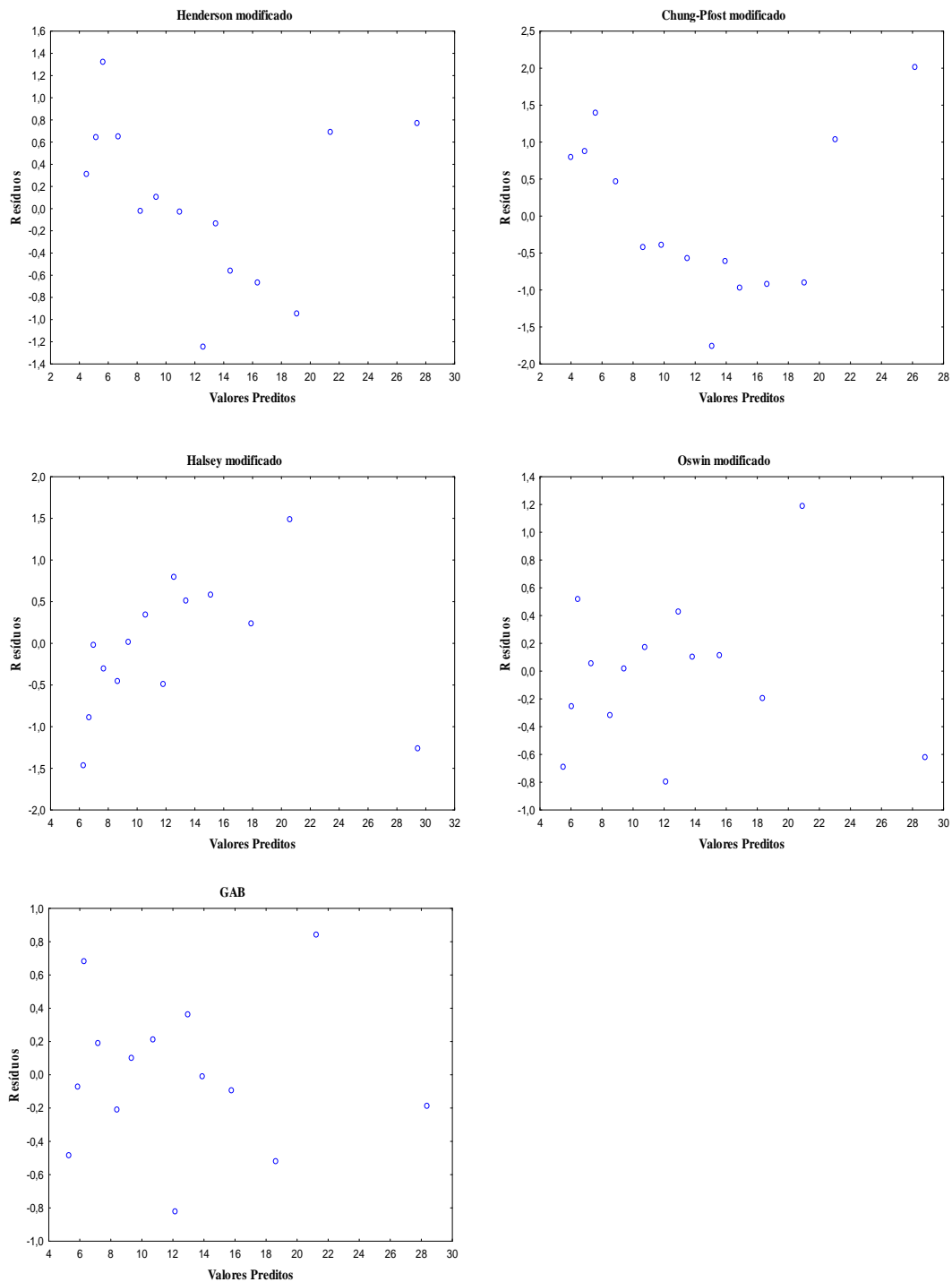


Figura A 4 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 55°C

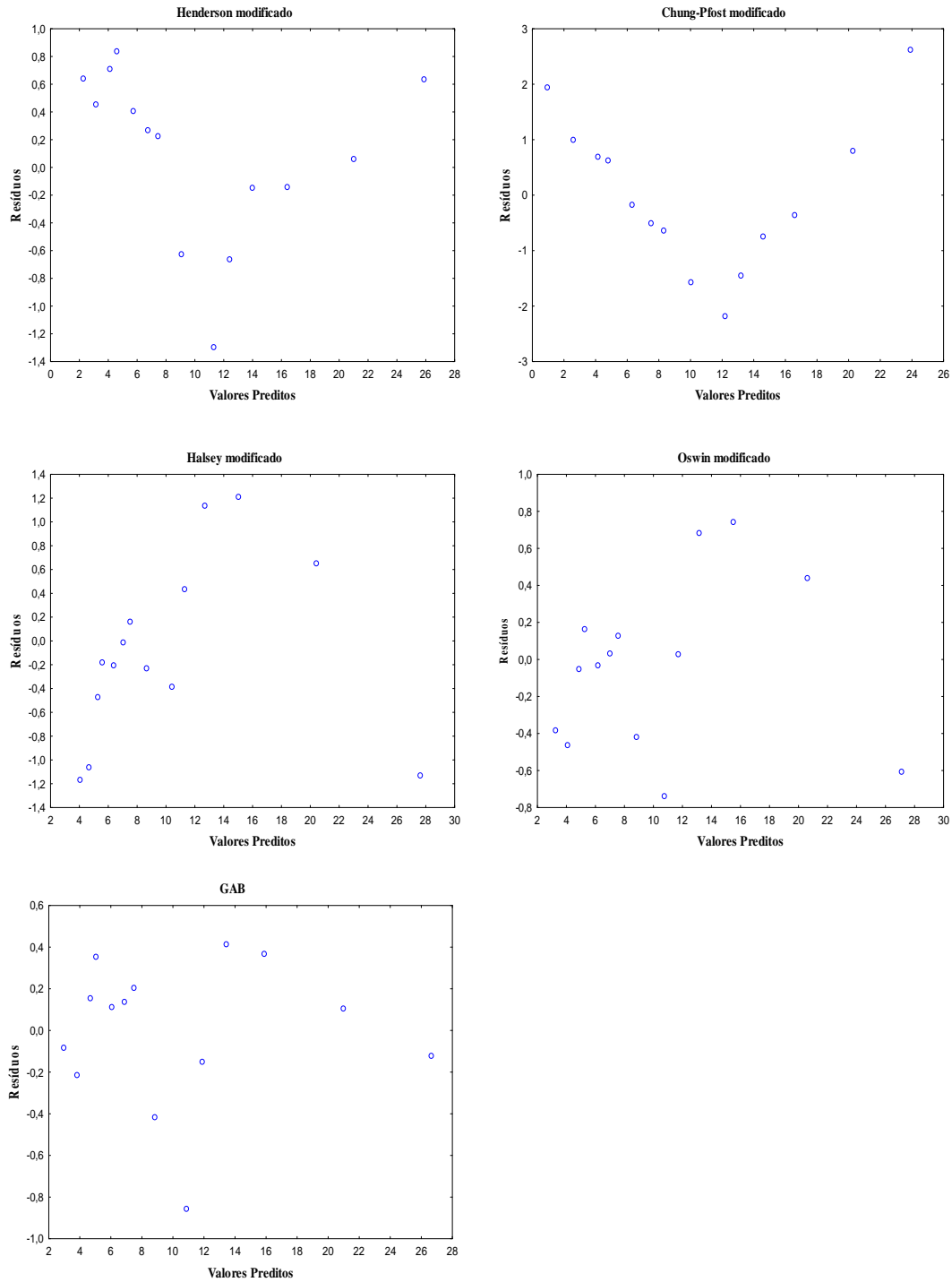


Figura A 5 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de dessecção a 70°C

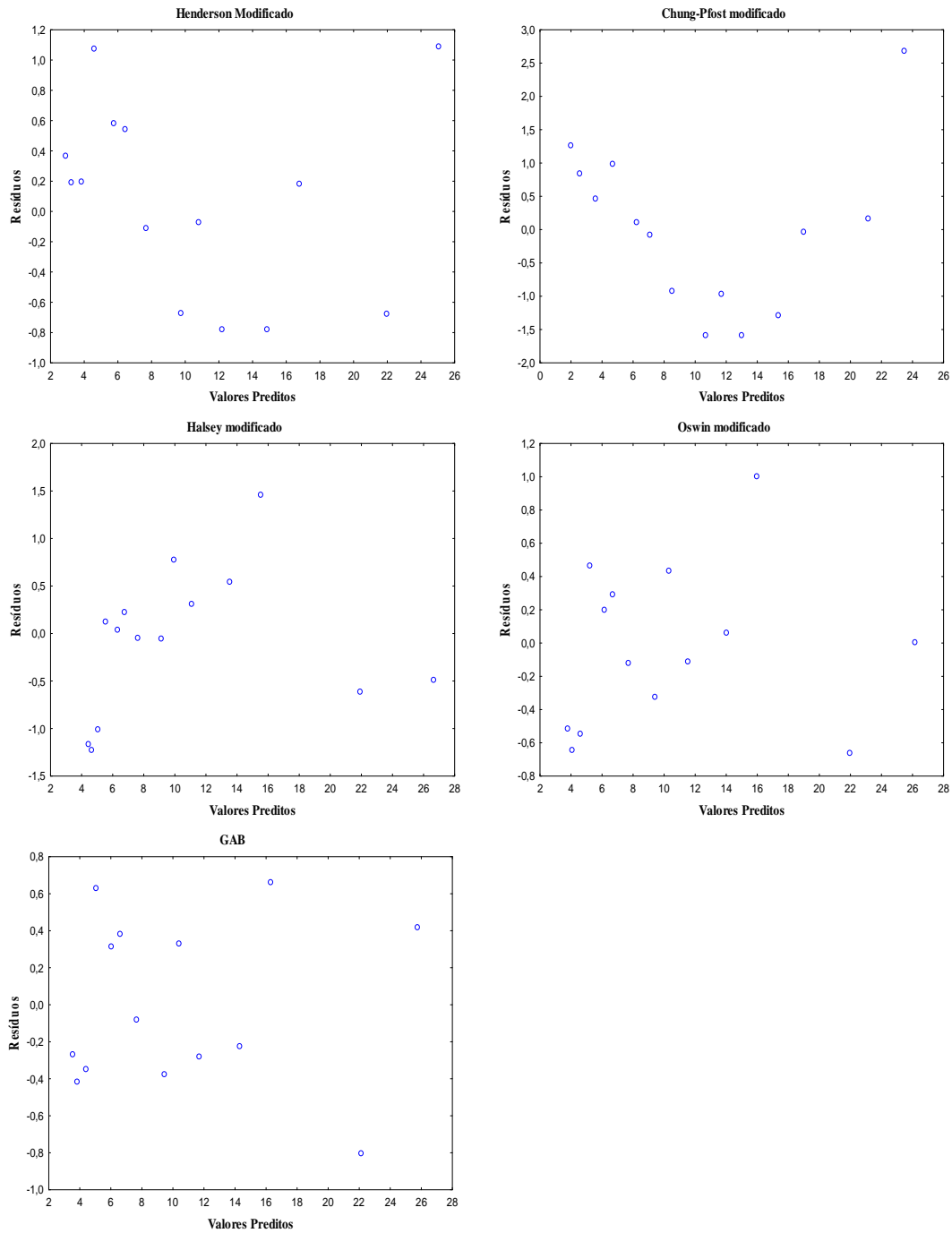


Figura A 6 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados experimentais de adsorção a 70°C

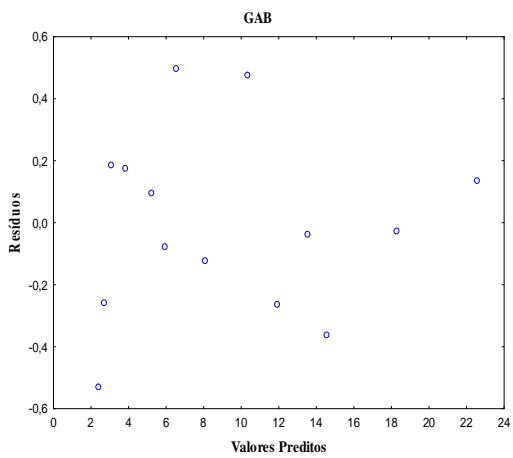
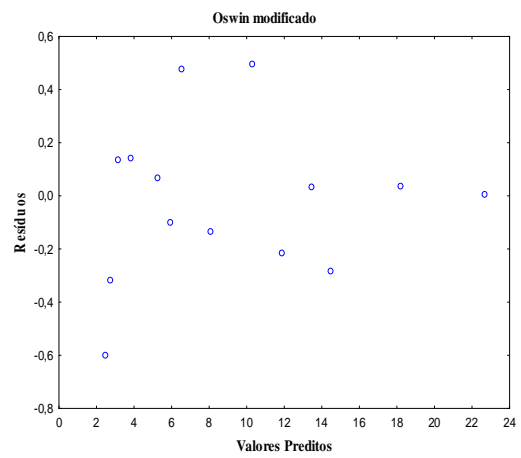
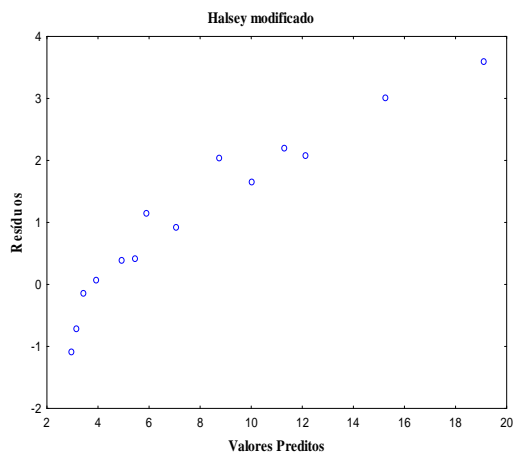
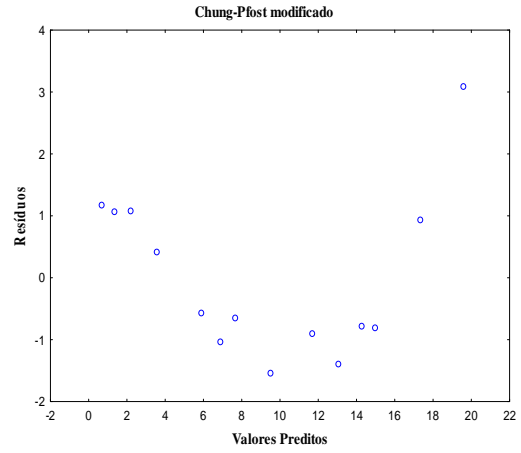
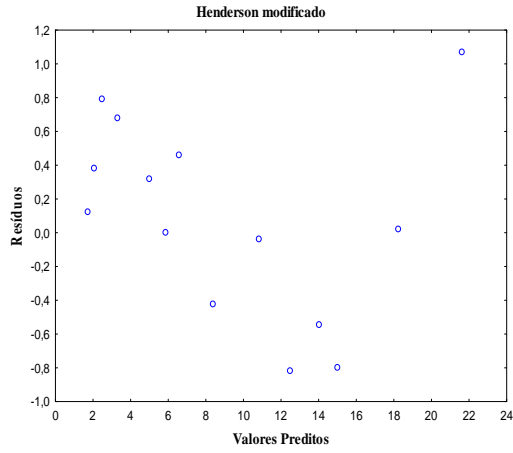


Figura A 7 - Isósteres de dessorção

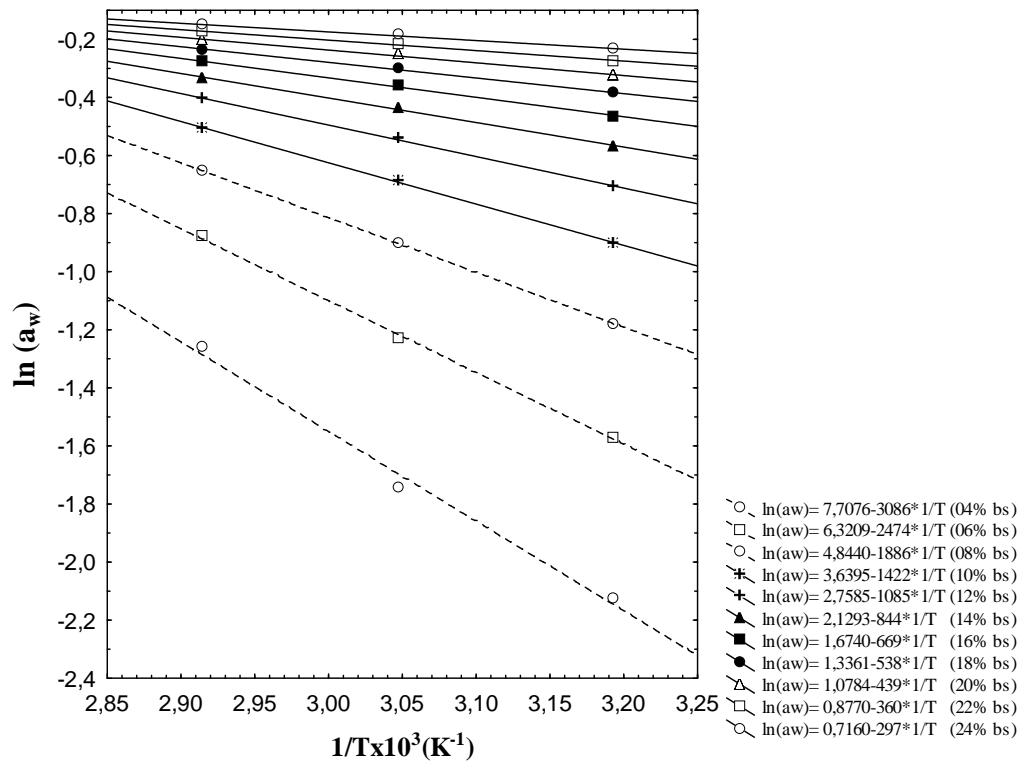


Figura A 8 - Isósteres de adsorção

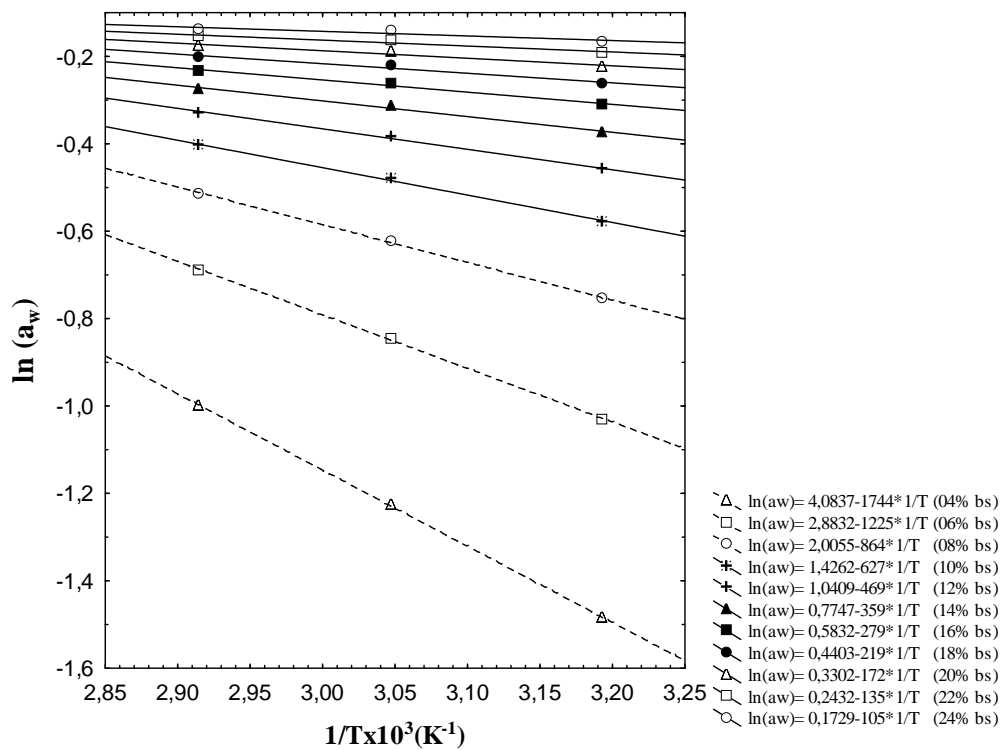


Tabela A 3 - Dados termodinâmicos de dessorção

X(bs)	q_{st} (kJ/mol)	Q_{st}	S_d (kJ/mol)
0,04	25,657	68,447	0,0641
0,06	20,569	63,359	0,0526
0,08	15,680	58,470	0,0403
0,10	11,823	54,613	0,0303
0,12	9,021	51,811	0,0229
0,14	7,017	49,807	0,0177
0,16	5,562	48,352	0,0139
0,18	4,473	47,263	0,0111
0,20	3,650	46,440	0,0090
0,22	2,993	45,783	0,0073
0,24	2,469	45,259	0,0060

bs=base seca (kg água/kg sólido seco)

Tabela A 4 - Dados termodinâmicos de adsorção

X(bs)	q_{st} (kJ/mol)	Q_{st}	S_d (kJ/mol)
0,04	14,500	57,290	0,0340
0,06	10,185	52,975	0,0240
0,08	7,183	49,973	0,0167
0,10	5,213	48,003	0,0119
0,12	3,899	46,689	0,0087
0,14	2,985	45,775	0,0064
0,16	2,320	45,110	0,0048
0,18	1,821	44,611	0,0037
0,20	1,430	44,220	0,0027
0,22	1,122	43,912	0,0020
0,24	0,873	43,663	0,0014

bs=base seca (kg água/kg sólido seco)

Apêndice B

**Distribuição dos resíduos gerados pelo ajuste de modelos matemáticos aos dados
de cinética de secagem das sementes de feijão manteiguinha**

Figura B 1 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_1V_1

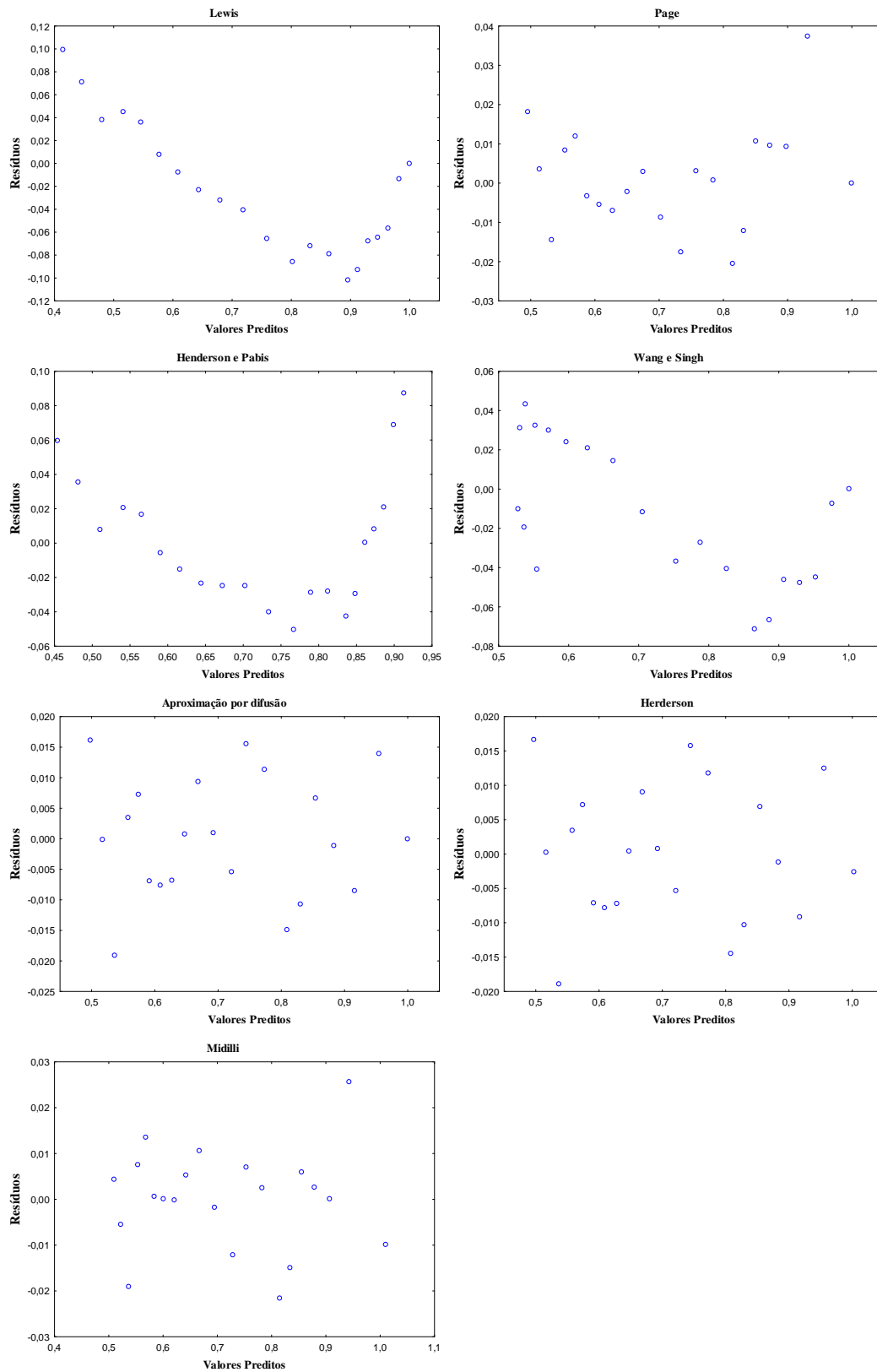


Figura B 2 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_1V_2

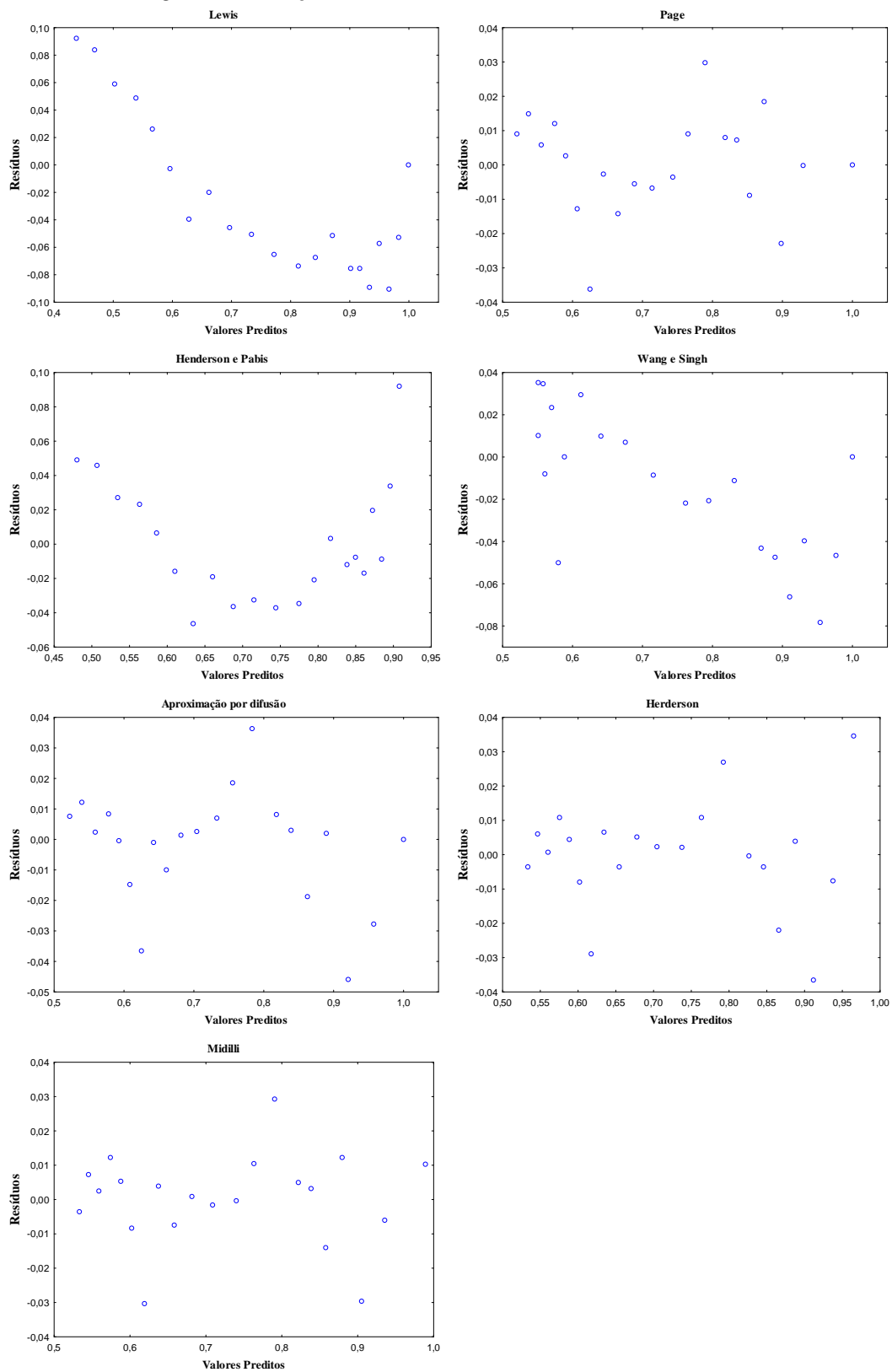


Figura B 3 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_2V_1

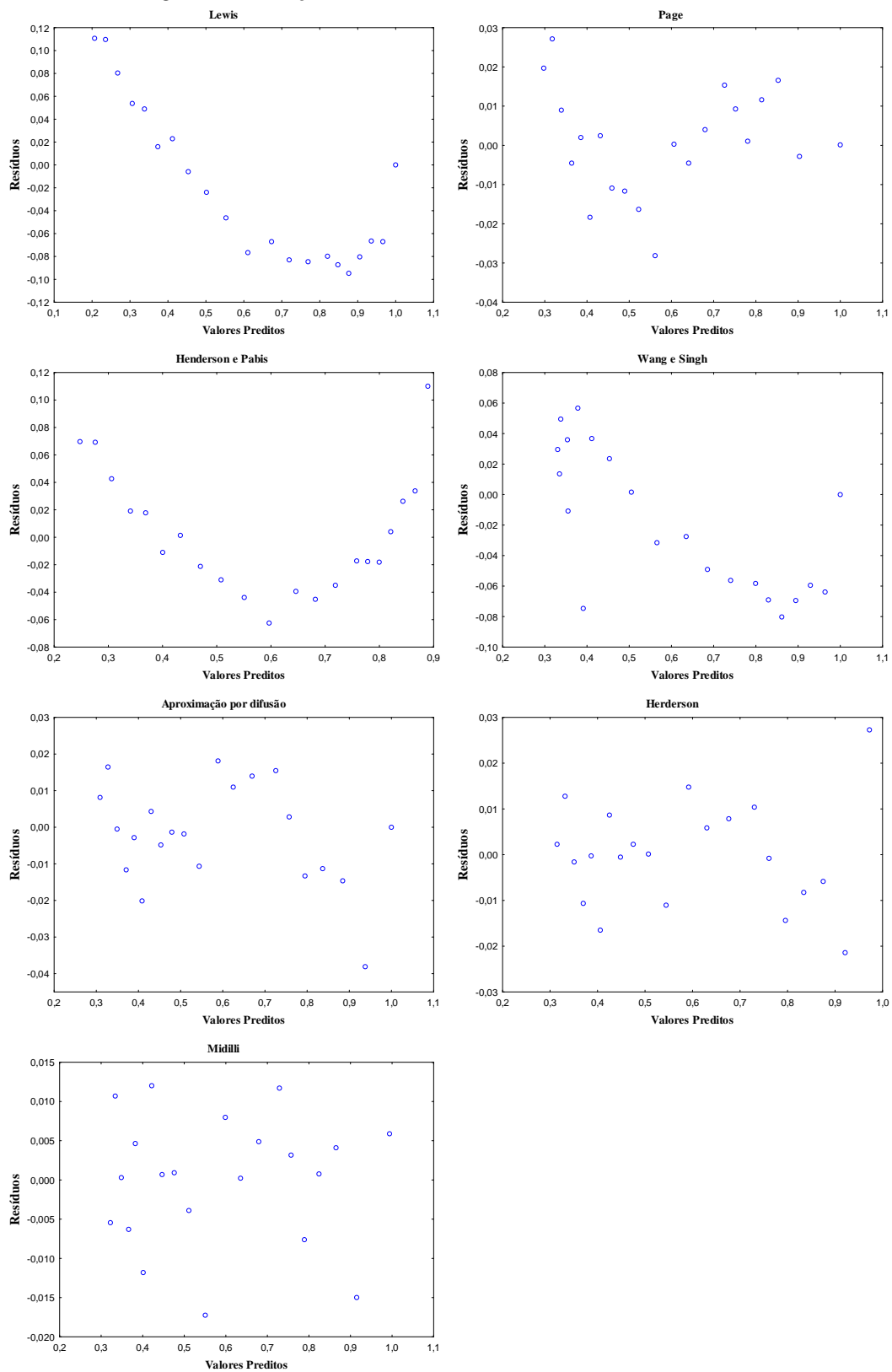
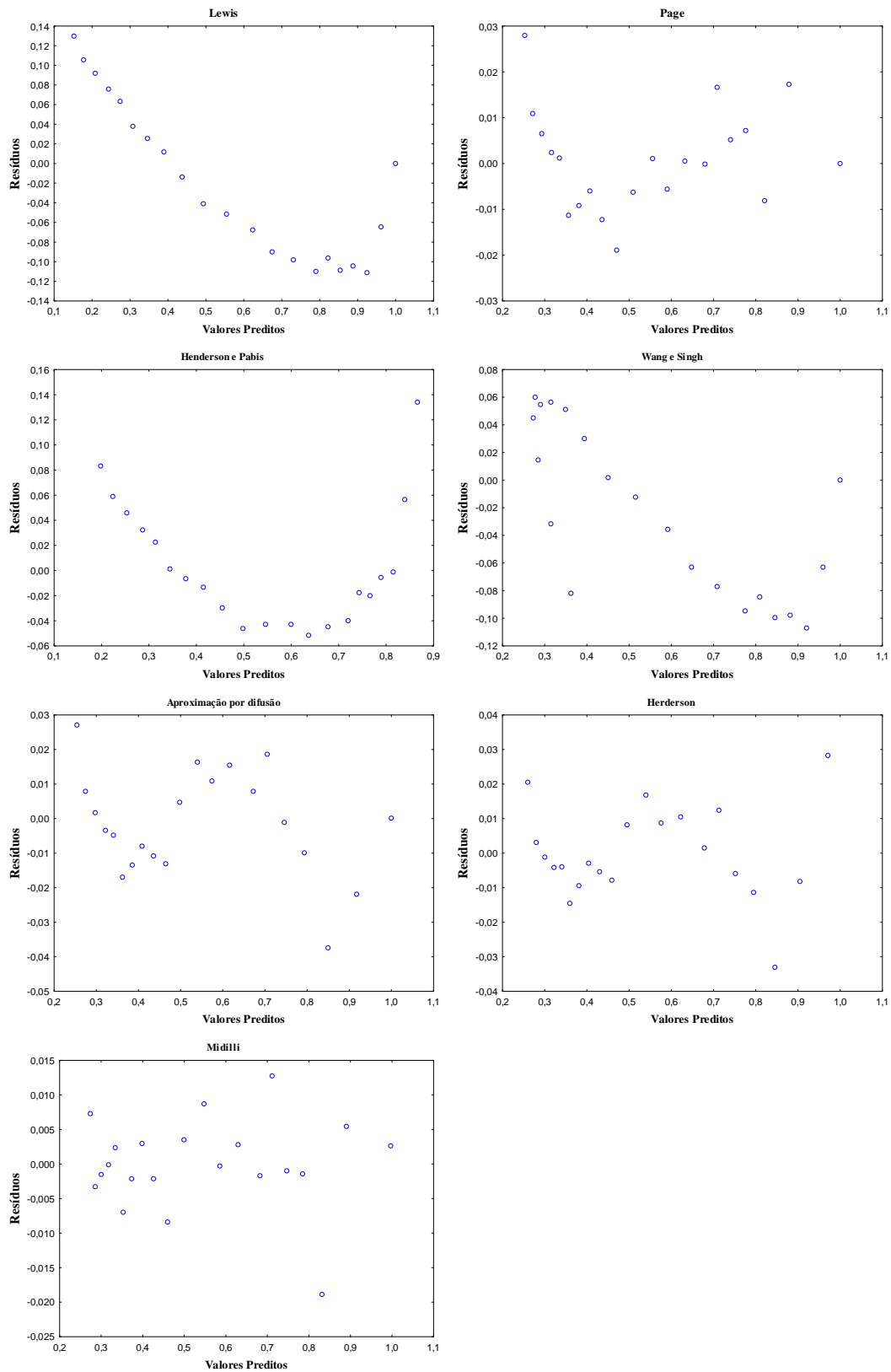


Figura B 4 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos ajustados aos dados de cinética de secagem na condição T_2V_2



Apêndice C

Transformação da resposta IVE pelo método Box-Cox

Tabela C 1 – Valores observados e transformados pelo método Box-Cox para a resposta IVE

IVE	
Observado	Transformado ($\lambda=2,54$)
18,96	13,17
9,06	2,02
16,78	9,66
4,36	0,31
16,69	9,53
13,15	5,20
16,27	8,93
6,13	0,74
14,56	6,74
15,39	7,75
16,75	9,61
13,33	5,38
15,54	7,95
16,38	9,08
16,54	9,31

Tabela C 2 – Coeficientes de regressão para a variável IVE modificada

Fatores	Efeitos±Erro
X_1	-4,128±0,258
X_1^2	-1,882±0,380
X_2	-1,054±0,258
X_2^2	-0,611±0,380
X_3	-0,568±0,258
X_3^2	-0,799±0,380
X_1X_2	0,451±0,365
$X_1 X_3$	-0,965±0,365
X_2X_3	-1,313±0,365
Grande média	8,782±0,422

Anexo A

Aspectos da função desejabilidade

A natureza da função desejabilidade depende dos objetivos do experimento, ou seja, depende da resposta que se deseja obter. A seguir são propostas funções desejabilidades baseadas nos princípios de maximizar, minimizar ou assumir um valor intermediário para as respostas, onde I_i , S_i , e M_i são respectivamente, os valores inferior, superior e mediano, desejados para a resposta Y_i com $I_i \leq M_i \leq S_i$ (Costa, 2003).

Se a resposta é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^t & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (\text{AA.1})$$

Os expoentes s e t determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Para $s = t = 1$, a função desejabilidade aumenta linearmente com M_i ; para $s < 1$, $t < 1$, a função é convexa; e para $s > 1$, $t > 1$, a função é côncava.

Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida da seguinte forma:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > M_i \end{cases} \quad (\text{AA.2})$$

Em que M_i , neste caso, é interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta.

Finalmente, para minimizar a resposta, utiliza-se a seguinte definição:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^s & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (\text{AA.3})$$

Anexo B

Dados do teste F aplicados à análise dos modelos estatísticos

Tabela AB 1 - Limites unilaterais da distribuição F ao nível de 5% de probabilidade

GL V2	V1																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	40	60	120	240
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.0	243.9	244.7	245.4	245.9	248.0	251.1	252.2	253.3	253.8
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.405	19.412	19.419	19.424	19.429	19.446	19.471	19.479	19.487	19.492
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.763	8.745	8.729	8.715	8.703	8.660	8.594	8.572	8.549	8.538
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.936	5.912	5.891	5.873	5.858	5.803	5.717	5.688	5.658	5.643
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.704	4.678	4.655	4.636	4.619	4.558	4.464	4.431	4.398	4.382
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.027	4.000	3.976	3.956	3.938	3.874	3.774	3.740	3.705	3.687
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.603	3.575	3.550	3.529	3.511	3.445	3.340	3.304	3.267	3.249
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.313	3.284	3.259	3.237	3.218	3.150	3.043	3.005	2.967	2.947
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.936	2.826	2.787	2.748	2.727
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.774	2.661	2.621	2.580	2.559
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.818	2.788	2.761	2.739	2.719	2.646	2.531	2.490	2.448	2.426
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.544	2.426	2.384	2.341	2.319
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.459	2.339	2.297	2.252	2.230
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.565	2.534	2.507	2.484	2.463	2.388	2.266	2.223	2.178	2.155
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.902	2.792	2.707	2.641	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.328	2.204	2.160	2.114	2.090
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.276	2.151	2.106	2.059	2.035
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.230	2.104	2.058	2.011	1.986
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.191	2.063	2.017	1.968	1.943
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.155	2.026	1.980	1.930	1.905
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.124	1.994	1.946	1.896	1.870
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.096	1.965	1.916	1.866	1.839
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.071	1.938	1.889	1.838	1.811
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.048	1.914	1.865	1.813	1.785
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.027	1.892	1.842	1.790	1.762
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.007	1.872	1.822	1.768	1.740
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	1.990	1.853	1.803	1.749	1.720
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	1.974	1.836	1.785	1.731	1.702
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	1.959	1.820	1.769	1.714	1.685
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	1.945	1.806	1.754	1.698	1.669
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.932	1.792	1.740	1.683	1.654
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.839	1.693	1.637	1.577	1.544
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.784	1.634	1.576	1.511	1.476
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.748	1.594	1.534	1.467	1.430
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.910	1.875	1.845	1.817	1.793	1.703	1.545	1.482	1.411	1.370
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.886	1.850	1.819	1.792	1.768	1.676	1.515	1.450	1.376	1.333
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.869	1.834	1.803	1.775	1.750	1.659	1.495	1.429	1.352	1.307
240	3.881	3.033	2.642	2.409	2.252	2.136	2.048	1.977	1.919	1.870	1.829	1.793	1.761	1.733	1.708	1.614	1.445	1.375	1.290	1.237