



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

DANIELE PENTEADO ROSA

**RESÍDUO DE LARANJA – ESTUDO DA CINÉTICA DE
SECAGEM DAS SEMENTES E INFLUÊNCIA DA
TEMPERATURA NA QUALIDADE DO ÓLEO**

São José do Rio Preto
2013

DANIELE PENTEADO ROSA

**RESÍDUO DE LARANJA – ESTUDO DA CINÉTICA DE
SECAGEM DAS SEMENTES E INFLUÊNCIA DA
TEMPERATURA NA QUALIDADE DO ÓLEO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neuza Jorge

São José do Rio Preto
2013

Rosa, Daniele Penteadó

Resíduo de Laranja – Estudo da cinética de secagem das sementes e influência da temperatura na qualidade do óleo / Daniele Penteadó Rosa. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2013. 127 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Javier Telis Romero

Co-Orientadora: Neuza Jorge

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Resíduo. 2. Semente de laranja – Secagem. 3. Secador – Leito fixo. 4. Cinética de secagem. 5. Isotermas. 6. Análise de óleos. I. Telis-Romero, Javier. II. Jorge, Neuza. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 664.8.047

DANIELE PENTEADO ROSA

**RESÍDUO DE LARANJA – ESTUDO DA CINÉTICA DE
SECAGEM DAS SEMENTES E INFLUÊNCIA DA
TEMPERATURA NA QUALIDADE DO ÓLEO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração – Engenharia de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Javier Telis Romero

Professor Assistente Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Alessandra Lopes de Oliveira

Professor Associado
USP – Pirassununga

Prof^a. Dr^a. Cassia Roberta Malacrida

UNESP – São José do Rio Preto
Professor Doutor

São José do Rio Preto, 27 de Março de 2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me concedido a vida, e por me dar força nos momentos de angústia.

Aos meus pais Osmar e Solange, pelo esforço, pelos sacrifícios e pelo amor que me foi dedicado; por ser meu porto seguro, mesmo estando longe, e também por aguentarem a saudade para que eu pudesse concluir mais um sonho.

Agradeço também a minha irmã Tatiane, que sempre me ajudou e me orientou em minhas decisões, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu esposo Leandro pelo amor, compreensão, incentivo e ajuda sempre, e por ter paciência e me suportar nos momentos de estresse. Te amo e sempre te amarei.

Ao meu orientador Prof. Dr. Javier Telis Romero por todos os ensinamentos, conselhos, sugestões durante o projeto e amizade!

À minha co-orientadora, Profa. Dra. Neuza Jorge pela disponibilidade em me co-orientar e pelos ensinamentos.

Aos membros da banca de Mestrado: Prof. Dr. Javier Telis Romero, Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira, Profa. Dra. Cassia Roberta Malacrida.

Aos membros da banca de qualificação Profa. Dra. Cassia Roberta Malacrida e Prof. Dr. Roger Darros Barbosa pelas preciosas sugestões para o projeto.

Aos meus queridos amigos e amigas de laboratório e pós-graduação, em especial ao grande amigo Harvey Alexander Villa Vélez, por ter tido tanta paciência em me ensinar a trabalhar no secador, no laboratório, com os programas de modelagem, com a interpretação dos dados do projeto, enfim, em todo desenvolvimento do projeto, e por estar sempre disposto a ajudar a todos! Muito obrigada!

Às alunas do laboratório de Óleo e Gorduras Carolina, Tainara e Irene que me auxiliaram nas análises e interpretação dos resultados.

Aos alunos de Iniciação Científica Marcia Nakamura e Caio Serra.

Às amigas Kelly Catelam e Flavia Villas Boas pelo apoio e incentivo durante a pós-graduação, pelos momentos de descontração, e principalmente pela eterna amizade!

Às amigas engenheiras Michele Marcon, Priscila Palhares e Marielle Catanho que mesmo de longe, sempre estiveram presentes durante estes anos.

Aos amigos e familiares que muitas vezes mesmo sem entender o motivo de tanto estudo, sempre me apoiaram, incentivaram e torceram. Em especial à minha prima Deila que me apoiou e incentivou a continuar.

Aos técnicos, Luiz, Newton, Gilnaldo, Jesuino pelo apoio no projeto.

À UNESP, ao Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, aos professores Vânia Regina Nicoletti, Renato Alexandre Ferreira Cabral, Maria Aparecida Mauro, João Cláudio Thoméo, Roger Darros Barbosa, por suas contribuições durante as disciplinas de estudos e principalmente na etapa de qualificação.

À Empresa Sucocítrico Cutrale, Unidade de Uchoa, pelo fornecimento do material para realização deste projeto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de Mestrado.

*"Para realizar grandes
conquistas, devemos não
apenas agir, mas também
sonhar; não apenas planejar,
mas também acreditar."*

(Anatole France)

RESUMO

Considerando a importância do aproveitamento dos resíduos industriais provenientes do processamento de frutas, o objetivo do presente projeto foi estudar a cinética de secagem de sementes de laranja (*Citrus sinensis*), variedade Pêra-rio e a influência do processo na composição química do óleo depois de extraído. Cinéticas de secagem foram realizadas em um secador de leito fixo no DETA – UNESP, Câmpus de São José do Rio Preto, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 °C e velocidades de ar de 2,0 e 3,0 m.s⁻¹, assim como a determinação das isotermas de sorção nas mesmas temperaturas, utilizando o método estático gravimétrico. Na análise das isotermas de sorção, o modelo de Oswin representou adequadamente os dados experimentais, através da Equação de Clausius-Clapeyron, foram determinadas as propriedades termodinâmicas de sorção da água em função do conteúdo de umidade. Com os dados das isotermas foi possível analisar a cinética de secagem das sementes de laranja, nas temperaturas e velocidades do ar já mencionadas, utilizando quatro modelos empíricos e um teórico, sendo o modelo de Peleg o que apresentou melhor ajuste aos dados da cinética de secagem, para esse estudo foi determinado o diâmetro equivalente e a esfericidade das sementes, encontrando valores similares aos reportados na literatura. Pelos métodos da AOAC, foi realizada a caracterização físico-química das sementes, e os métodos da AOCS para ácidos graxos livres, índice de peróxidos, dienos conjugados e índice de *p*-anisidina, foram utilizados para as análises do óleo extraído das sementes de laranja após a secagem. Pelos resultados encontrados verificou-se que a temperatura de secagem não influencia a qualidade final do óleo extraído.

Palavras-chave: semente de laranja, secador de leito fixo, cinética de secagem, modelo de Oswin, modelo de Peleg, análise de óleos.

ABSTRACT

Considering the importance of the use of industrial waste from the processing of fruit, the goal of this project was to study the kinetics of drying seeds orange (*Citrus sinensis*), variety *Pêra Rio* and the influence of the chemical composition of the oil after extraction. Drying kinetics were performed in a fixed bed dryer in DETA - UNESP, São José do Rio Preto, at temperatures of 30, 40, 50, 60, 70 °C and air velocities of 2.0 and 3.0 ms⁻¹, the determination of the sorption isotherms at the same temperatures using the gravimetric. In the analysis of the sorption isotherms, the Oswin model adequately represented the experimental data through the Clausius-Clapeyron equation, were determined the thermodynamic properties of water sorption as a function of moisture content. With the data of the isotherms was possible to analyze the kinetics of drying orange seeds in temperatures and air velocities already mentioned, using four empirical models and theoretical, and the Peleg model presented the best fit to the data of drying kinetics for this study was given the equivalent diameter and sphericity of seed, finding similar values to those reported in the literature. By AOAC, was performed physicochemical characterization of the seeds, and methods of the AOCS to free fatty acids, peroxide value, conjugated dienes and p-anisidine index, were used for the analyzes of the oil extracted from orange seeds after drying. Those results it was found that the drying temperature does not influence the final quality of the extracted oil.

Keywords: seed orange, fixed bed dryer, drying kinetics, Oswin model, Peleg model, analysis of oils.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Partes da laranja.....	5
Figura 2.2. Produtos e subprodutos da laranja	9
Figura 2.3. Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água.....	16
Figura 2.4. Curva de secagem, variação do conteúdo de umidade em função do tempo	19
Figura 2.5. Variação da velocidade de secagem da água retirada em função do tempo	20
Figura 2.6. Velocidade de secagem.....	21
Figura 2.7. Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals	30
Figura 2.8. Mudanças na atividade de água para um alimento submetida a uma variação na temperatura	37
Figura 2.9. Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs. $1/t$ para a predição da a_w	39
Figura 2.10. Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção	43
Figura 3.1. Resíduos de laranja obtidos na indústria	44
Figura 3.2. Posições de medidas das sementes, (a) comprimento, (b) largura e (c) espessura	46
Figura 3.3. Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção.....	47
Figura 3.4. Ilustração do secador de leito fixo.....	52
Figura 3.5. Esquema do controle das variáveis do secador.....	53
Figura 3.6. Disposição das bandejas no secador.....	54
Figura 3.7. Disposição das sementes na bandeja.....	55
Figura 3.8. Triturador de facas (a), sementes trituradas (b).....	58
Figura 3.9. Prensa hidráulica	59
Figura 3.10. Filtragem o óleo com Sulfato de Sódio Anidro	59
Figura 4.1. Resultados da simulação das isotermas de desorção da água de sementes de laranja nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C	69

Figura 4.2. Calor isostérico de sorção da água de sementes de laranja em função do conteúdo de umidade.....	71
Figura 4.3. Entropia diferencial de sorção da água em função do conteúdo de umidade	73
Figura 4.4. Energia livre de Gibbs como uma função do conteúdo de umidade	74
Figura 4.5. Curvas de secagem para semente de laranja às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, e velocidades de ar de (a) 2,0 e (b) 3,0 m·s ⁻¹ . 77	
Figura 4.6. Taxa de secagem para semente de laranja nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, e velocidades de ar de (a) 2,0 e (b) 3,0 m·s ⁻¹ . 79	
Figura 4.7. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Peleg, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m·s ⁻¹	86
Figura 4.8. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Handerson-Pabis, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m·s ⁻¹	87
Figura 4.9. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Lewis, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m·s ⁻¹	88
Figura 4.10. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Page, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m·s ⁻¹	89
Figura 4.11. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo Difusivo, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m·s ⁻¹	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição centesimal da semente de laranja (<i>Citrus sinensis</i>), previamente seca	8
Tabela 3.1. Método de análise para determinação da composição química dos resíduos	45
Tabela 4.1. Dimensões das sementes de laranja.....	64
Tabela 4.2. Análises físico-químicas das sementes de laranja	65
Tabela 4.3. Umidade de equilíbrio experimentais de sementes de laranja na faixa de temperatura de 30 a 70 °C	67
Tabela 4.4. Parâmetros estimados do modelo de GAB para as isotermas de desorção de sementes de laranja	68
Tabela 4.5. Parâmetros estimados dos modelos empíricos para as isotermas de desorção de sementes de laranja	68
Tabela 4.6. Dados experimentais empregados na modelagem das curvas de secagem para sementes de laranja, às temperaturas de 30 a 70 °C e velocidades de ar de 2,0 e 3,0 m.s ⁻¹	81
Tabela 4.7. Parâmetros estimados dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo.....	82
Tabela 4.8. Avaliação estatística dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo.....	82
Tabela 4.9. Características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de laranja.....	91

NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área da superfície exposta (m^2); absorbância.
a_w	Atividade de água.
<i>a</i>	Espessura da semente (cm).
<i>A</i>	Constante dos modelos de Oswin, Henderson-Pabis, e Halsey modificado.
<i>As</i>	Absorbância da solução gordurosa após a reação com a <i>p</i> -anisidina
<i>Ab</i>	Ab é a absorbância da solução gordurosa
<i>AGL</i>	Ácidos graxos livres
<i>b</i>	Espessura da semente (cm); comprimento do caminho ótico.
<i>B</i>	Constante dos modelos de Oswin e Halsey modificado.
b_h	Umidade de equilíbrio do modelo de Henderson ($kg \cdot kg^{-1}$, b.s.).
<i>c</i>	Espessura da semente (cm); concentração da amostra.
<i>C</i>	Constante do modelo de GAB, Henderson e BET ($J \cdot mol^{-1}$).
C_0	Parâmetros do modelo de GAB.
D_{ap}	Difusividade aparente ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_0	Fator de Arrhenius ($m^2 \cdot s^{-1}$).
<i>DC</i>	Dienos conjugados
d_e	Diâmetro equivalente.
dX/dt	Taxa de secagem ($kg \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$).
E_a	Energia de ativação para difusão ($J \cdot mol^{-1}$).
<i>G</i>	Volume de gás produzido e acumulado depois da digestão (L); fluxo de massa de ar ($kg \cdot m^{-3}$).

G_m	Máximo volume acumulado em um tempo infinito de digestão (L).
h	Coeficiente de transferência de massa ($W \cdot (m^2)^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$).
H_c	Calor de sorção da água do modelo de GAB ($kJ \cdot kg^{-1}$)
H_k	Calor de sorção da água do modelo de GAB ($kJ \cdot kg^{-1}$)
H_m	Calor de sorção da monocamada do modelo de GAB ($J \cdot mol^{-1}$).
H_n	Calor de sorção da multicamada do modelo de GAB ($J \cdot mol^{-1}$).
IA	Índice de acidez
IP	Índice de peróxidos
IpA	Índice de <i>p</i> -Anisidina
K	Constante dos modelos de GAB e Henderson.
k	Constante de velocidade de secagem (s^{-1}) dos modelos de Page, Henderson-Pabis e Lewis.
k_0	Absortividade; parâmetros do modelo de GAB.
k_1	Constante de velocidade de secagem do modelo de Peleg (s^{-1}).
k_2	Constante de velocidade de secagem do modelo de Peleg (s^{-1}).
$MSRE$	Raiz quadrada do erro médio quadrático.
m	Constante do modelo de Henderson; massa.
n	Constante do modelo de Henderson; número de repetições da serie no modelo.
N	Número de camadas moleculares no modelo de BET; constante do modelo de Page; número de valores experimentais.
P	Pressão de vapor de água do alimento (Pa).
P_0	Pressão de vapor da água pura (Pa).
Q_{st}	Calor de sorção ($J \cdot mol^{-1}$).
q_s	Calor líquido isostérico de sorção ($J \cdot mol^{-1}$).

R	Constante universal dos gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
R^2	Coefficiente de correlação.
$RMSE$	Raiz quadrática do erro médio quadrático.
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$, K).
T_{amb}	Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$).
T_{bu}	Temperatura de bulbo úmido ($^{\circ}\text{C}$).
t	Tempo (s, dia, min, h).
UR	Umidade relativa (%).
X	Conteúdo de umidade de equilíbrio ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.); umidade do produto no tempo t ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.).
X_c	Umidade crítica.
X_e	Conteúdo de umidade de equilíbrio ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.).
X_i	Conteúdo de umidade inicial ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s.).
X_m	Umidade da monocamada (kg água/ kg sólido).
y	Valores experimentais.
y^*	Valores estimados.
\bar{y}	Valores na média.
W	Umidade inicial da amostra em cada experimento

SÍMBOLOS GREGOS

λ	Energia de vaporização da água pura ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
ξ	Constante de resfriamento ou aquecimento ($\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$).
α_n	Raízes da função de Bessel
θ	Temperatura do produto no tempo t (K).
θ_e	Temperatura do meio que envolve o produto (K).
ΔH_x	Entalpia da constante C no modelo de GAB ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).
ΔH_k	Entalpia da constante K no modelo de GAB ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).
ΔS	Entropia diferencial ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
ΔG	Energia livre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
\emptyset	Esfericidade.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
NOMENCLATURA	vi
SÍMBOLOS GREGOS	ix
SUMÁRIO	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. A laranja: taxonomia e principais características	5
2.2. Características químicas da laranja	6
2.3. Subprodutos da indústria cítrica	8
2.4. Extração de óleo de sementes de frutas	11
2.5. Fatores que influenciam a qualidade dos óleos	13
2.6. Influência da umidade na oxidação lipídica	15
2.7. Resíduos da laranja: produção e impacto ambiental	17
2.8. O processo de secagem	18
2.9. Cinética de secagem por convecção com ar quente	19
2.9.1. Modelagem da cinética de secagem	22
2.9.1.1. Período a taxa constante	23
2.9.1.2. Período a taxa decrescente	24
2.9.1.2.1. Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente	25
2.9.1.2.2. Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa decrescente	27
2.9.2. Fatores que afetam a difusividade	29
2.10. Isotermas de Sorção	29
2.11. Determinação da isoterma de sorção	31

2.12.	Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção.....	33
2.13.	Efeito da temperatura nas isotermas de sorção	36
2.14.	Propriedades termodinâmicas da água	38
2.15.	O fenômeno de histerese.....	42
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1.	Matéria-prima.....	44
3.2.	Análises físico-químicas da semente de laranja	45
3.3.	Determinação do diâmetro equivalente e esfericidade das sementes de laranja.....	45
3.4.	Determinação das isotermas de sorção de sementes de laranja	46
3.4.1.	Modelagem e simulação das isotermas de sorção de sementes de laranja.....	48
3.4.2.	Determinação das propriedades termodinâmicas	49
3.4.3.	Estimação dos parâmetros e análise estatística	50
3.5.	Cinética de secagem	51
3.5.1.	Descrição do equipamento de secagem	51
3.5.2.	Curvas de secagem das sementes de laranja	55
3.5.3.	Modelagem da secagem das sementes de laranja.....	56
3.5.4.	Determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio	57
3.6.	Análises dos óleos extraídos das sementes após a secagem....	57
3.6.1.	Extração	57
3.6.2.	Características físico-químicas do óleo.....	60
3.6.2.1.	Ácidos graxos livres (método Cd 3d-63)	60
3.6.2.2.	Índice de peróxidos (método Cd 8-53)	60
3.6.2.3.	Dienos conjugados (método Ti 1a-64)	61
3.6.2.4.	Índice de p-Anisidina (métodos Cd 18-90)	61
3.6.3.	Análise estatística	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Dimensões, diâmetro equivalente e esfericidade das sementes	64
4.2.	Análises físico-químicas	65

4.3.	Isotermas de sorção das sementes de laranja	66
4.3.1.	Modelagem das isotermas de sorção.....	67
4.3.2.	Determinação das propriedades termodinâmicas de sorção da água.....	70
4.4.	Curvas de secagem para semente de laranja	76
4.5.	Taxa de secagem	78
4.6.	Modelagem de curvas de secagem	80
4.7.	Características físico-químicas do óleo	91
5.	CONCLUSÃO	95
6.	SUGESTÃO	97
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
	ANEXO 1	121

1. INTRODUÇÃO

O descarte dos resíduos do processamento das frutas tropicais e subtropicais representa um crescente problema devido ao aumento da produção. Atualmente, a utilização de resíduos agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior, não apenas por apresentar-se como matérias-primas de baixo custo, mas principalmente pela preocupação com os efeitos da degradação ambiental que representam (KOBORI; JORGE, 2005; ROSSI, 2000).

Os resíduos provenientes de agroindústrias processadoras de frutas e vegetais servem de exemplo devido à matéria rejeitada durante o processamento. O interesse em reaproveitar os resíduos agroindustriais está se tornando cada vez mais crescente, onde vários bioprocessos estão sendo desenvolvidos para melhorar a sua utilização, principalmente para agregar valor a esse produto. Com a utilização desses resíduos, além da possibilidade de um aproveitamento econômico, alguns problemas ambientais podem ser solucionados com a remoção desses resíduos (ALEXANDRINO et al., 2007). Como na maioria dos resíduos da indústria agrícola, os diferentes componentes presentes de origem orgânica encontram-se misturados com a água interna no material. Os problemas ambientais dos resíduos sólidos ocorrem por não existir uma correta disposição destes ou por se efetuar a armazenagem inadequadamente. A aplicação de métodos de conservação, como a

secagem, oferece vantagens importantes na reutilização ou no tratamento de resíduos, como: facilidade de transporte, diminuição da carga microbiana, concentração de nutrientes e disponibilidade para seu processamento em qualquer época do ano. O conteúdo de umidade final e a energia requerida para a secagem são informações muito importantes para modelar e modificar a escala de equipamentos em nível industrial (RATTI, 2009). Devido à complexidade dos alimentos, a relação que existe entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e a atividade de água dos alimentos é amplamente pesquisada. Por meio de isotermas de sorção pode se conhecer esta intrínseca relação, a qual depende da estrutura e da composição do alimento a pressões e temperaturas controladas (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

Com o estudo e pesquisa na área de conservação de alimentos, podem-se desenvolver tecnologias para incrementar a vida útil dos resíduos agrícolas, podendo ser de grande interesse nas indústrias processadoras de alimentos para o aproveitamento de subprodutos, já que estes apresentam consideráveis concentrações de açúcares, pectina, hemicelulose, lignina e proteína. Alguns trabalhos estão sendo desenvolvidos para o reaproveitamento desses subprodutos. Exemplos de uso comercial destes produtos incluem: casca seca para ração animal, albedo seco para alimentos peletizados, pectina para vários alimentos e polpa usada para bebidas (SANTANA, 2005).

Uma das indústrias com maior capacidade de aproveitamento de subprodutos é a indústria cítrica. A laranja é a fruta cítrica mais importante e a mais produzida no mundo. O Brasil junto com os Estados Unidos são os maiores produtores desta fruta somando 26.590.330 toneladas no ano 2010 (FAO, 2010), além de serem os maiores produtores e exportadores de suco concentrado de laranja com 1.365.000 toneladas (USDA, 2011). Os resíduos de laranja podem ser usados para a produção de fertilizantes orgânicos, pectina, extração de óleos essenciais, compostos com atividade antioxidante e várias enzimas, incluindo pectinases e amilases, porém, apesar de todas essas possibilidades, os resíduos das indústrias de suco de laranja permanecem em sua maior parte inutilizados (ALEXANDRINO et al., 2007).

Diferentes processos de desidratação e o tipo de operação pelo qual o resíduo da fruta é obtido podem resultar em variações no conteúdo de nutrientes do subproduto final, além da extração ou não dos óleos essenciais. É por isso que o presente trabalho tem como objetivo principal estudar a cinética de secagem de sementes de laranja em um secador de leito fixo a diferentes temperaturas e velocidades de ar, verificando a influência destas condições de secagem na qualidade do óleo extraído.

Para a execução do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Determinar as isotermas de sorção de água de sementes de laranja nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C;

- Calcular as propriedades termodinâmicas de sorção da água: calor isostérico, entropia diferencial e energia livre de Gibbs para sementes de laranja, a partir do melhor modelo ajustado aos dados experimentais das isotermas de sorção;
- Determinar a cinética de secagem para as sementes de laranja em um secador de leito fixo nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de 2,0 e 3,0 m·s⁻¹;
- Calcular o coeficiente de difusão de sementes de laranja utilizando a solução analítica da segunda lei de Fick para geometria esférica;
- Realizar a extração, por prensagem a frio, do óleo das sementes desidratadas nas temperaturas propostas na secagem;
- Analisar quimicamente os óleos extraídos após a secagem e verificar a sua qualidade quanto ao teor de ácidos graxos livres (AGL), índice de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC) e índice de *p*-anisidina (IpA).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A laranja: taxonomia e principais características

A laranja é um fruto cítrico tipo baga, chamado de hesperídio, no qual podemos verificar o exocarpo ou flavedo, o mesocarpo ou albedo e o endocarpo ou polpa, constituídos de lóculos separados por membranas (Figura 2.1). As sementes encontram-se próximas ao eixo central e entre as vesículas de suco pedunculadas e ligadas à parede dorsal do lóculo. (CORAZZA-NUNES et al., 2005; RODRIGUES et al., 1999).

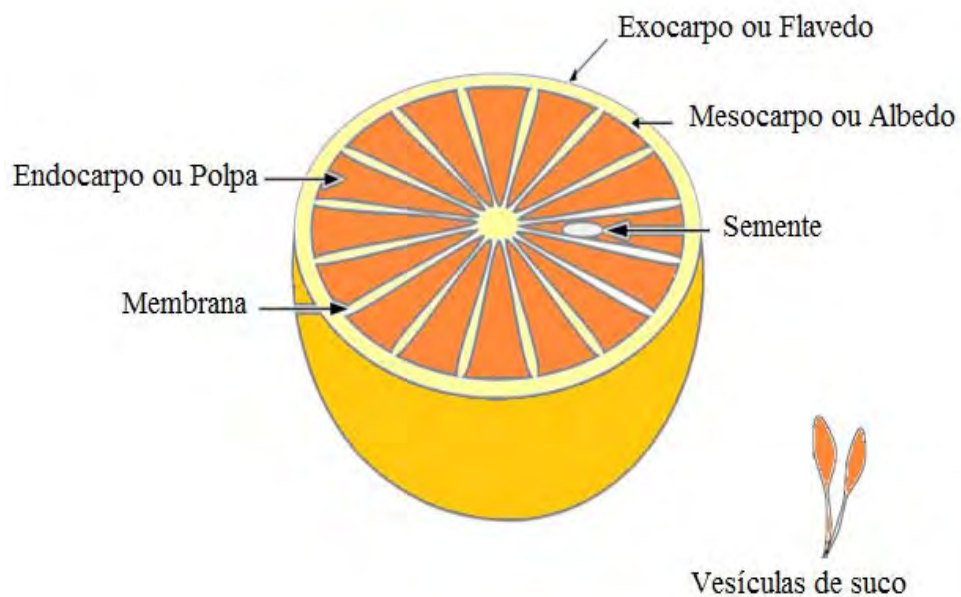


Figura 2.1. Partes da laranja (RODRIGUES et al., 1999).

Com formato obovoide e arredondado, as sementes podem conter de um a vários embriões, e serem determinadas por fatores genéticos e ambientais, sendo uma característica específica de cada cultivar, além de

influenciar no tamanho da fruta (RODRIGUES et al., 1999). Espécies de citros se apresentam como arbustos perenes ou árvores de pequeno ou médio porte, variando de 6 até 15 metros de altura (VAUGHAN; GEISSLER, 2008). Por apresentarem muitos cultivares híbridos, os citros possuem uma taxonomia muito complexa, principalmente com relação ao número de espécies que constituem o gênero *Citrus* e os gêneros correlacionados. São plantas dicotiledôneas, da família *Rutaceae*, subfamília *Aurantioideae*, sendo esta, a mais bem estudada sob os mais diversos aspectos, devido à importância econômica de muitas de suas espécies. Atualmente utilizam-se dois sistemas de classificação, o de Swingle (1967) com 16 espécies reconhecidas e o de Tanaka (1977), com 162 espécies. Swingle subdividiu o gênero, totalizando 16 espécies, em dois subgêneros: *Papeda*, constituído por espécies mais primitivas e sem valor comercial, e *Citrus*, constituído pelas espécies de importância econômica (NUNES, 2011; VAUGHAN; GEISSLER, 2008).

2.2. Características químicas da laranja

A laranja é uma fonte potencial de vitaminas B, C, e E, ácido fólico, sódio, potássio, pectina e, além disso, contém uma série de antioxidantes naturais derivados do óleo, polpa, sementes e cascas que, potencialmente, protegem a saúde. Moulehi et al. (2012), estudaram as partes comestíveis das frutas cítricas, mostrando que sucos e extratos de laranja possuem um importante potencial antioxidante, que representam

uma fonte significativa de compostos fenólicos, principalmente ácidos fenólicos e flavonoides, sendo que alguns flavonoides de citros e seus derivados são conhecidos pela capacidade de proporcionar um sabor amargo ou inibidor da amargura (NUNES, 2011; VAUGHAN; GEISSLER, 2008).

Tal como em outros tipos de fruta, os frutos cítricos contém alta quantidade de água (cerca de 90 por cento), os habituais açúcares (glucose, sacarose e frutose), além de ser fonte de fibras (VAUGHAN; GEISSLER, 2008). Além disso, a composição química e a atividade antioxidante do fruto inteiro e de seus subprodutos podem variar dependendo do cultivar e estágio de maturação. Em estudos feitos com cascas e sementes, percebeu-se que as cascas possuem maior capacidade de sequestrar radicais livres e maior concentração de polifenóis que as sementes (LUZIA; JORGE, 2009; MOULEHI et al., 2012; NUNES, 2011).

As sementes de citros contêm 28 a 35% de óleo, 40 a 49% de farinha (endosperma) e 23 a 25% de casca. Sendo que o óleo é composto basicamente por triacilgliceróis (> 95%) e, em menores quantidades, por AGL, hidrocarbonetos, esteróis e matéria não gordurosa, isto é, limonina e naringina. Do ponto de vista nutricional o óleo da semente de laranja apresenta uma importante característica química, que é a distribuição dos ácidos graxos. Os seis principais ácidos graxos são: palmítico, palmitoléico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (KOBORI; JORGE,

2005; REDA et al., 2005; VAUGHAN; GEISSLER, 2008). Abaixo, a Tabela 2.1 apresenta a composição centesimal da semente de laranja previamente seca.

Tabela 2.1. Composição centesimal da semente de laranja (*Citrus sinensis*), previamente seca.

Principais componentes	%
Umidade	5,25
Lipídeos	41,50
Proteínas	14,13
Cinzas	2,71
Carboidratos e Fibras	36,41

Fonte: MALACRIDA (2009).

2.3. Subprodutos da indústria cítrica

Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o processo de fabricação. Entre esses estão os óleos essenciais (óleos voláteis que são retirados da casca da laranja), limoneno (fração oleosa obtida da destilação dos resíduos úmidos da laranja) e o farelo de polpa cítrica. A Figura 2.2 mostra todos os produtos e subprodutos da laranja com seus respectivos rendimentos. Estes subprodutos apresentam várias aplicações como a fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, tintas, cosméticos e complemento para ração animal (RODRIGUES, 2006).

Atualmente, as sementes e as cascas de citros são misturadas com bagaço e são empregados como complemento para alimentação animal ou na forma de fertilizantes, devido a que este material é

geralmente propenso a degradação microbiológica, sua utilização sem nenhum tratamento é limitada, porém, o custo da secagem, armazenagem e transporte de subprodutos tornam o processo economicamente inviável. Os benefícios da utilização destes resíduos de maneira eficiente, econômica e segura tornam-se relevantes, devido à rentabilidade e aos possíveis empregos. A utilização de subprodutos da indústria de citros é altamente desejável, visto que os depósitos contínuos desses resíduos aumentam o custo do processamento industrial, além de gerar poluição ambiental (FERNANDES et al., 2006; KOBORI; JORGE, 2005; NUNES, 2011; REDA et al., 2005).

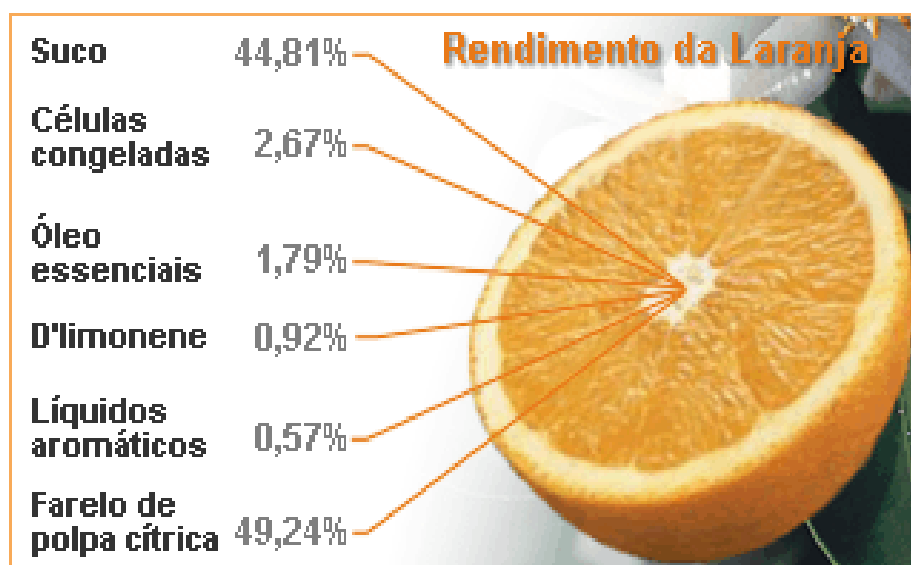


Figura 2.2. Produtos e subprodutos da laranja (RODRIGUES, 2006).

A polpa cítrica é hoje o principal subproduto da indústria, caracterizada pelo seu alto valor energético, sendo rica em açúcares e muito utilizada na alimentação de ruminantes, porém, o seu uso não se

limita à fabricação de ração. A polpa cítrica é um subproduto da indústria de sucos obtido por meio do tratamento de resíduos sólidos e líquidos remanescentes da extração do suco de laranja. Esses resíduos equivalem a 50% do peso de cada fruta, destacando as cascas, sementes e polpas de laranjas, produtos que contêm apreciáveis quantidades de pectinas, substrato indutor da síntese de pectinases de diversos microrganismos, por exemplo, a produção de poligalacturonase e pectina liase a partir de *Aspergillus* sp. em meio contendo bagaço de laranja como fonte de carbono. Outra utilização é na produção de ácido cítrico por fermentação em estado sólido, uma vez que estes resíduos cítricos são ricos em carboidratos e outros nutrientes (CAMARGO et al., 2005; RODRIGUES, 2006).

Com o estudo dos componentes das sementes, pode-se obter constituintes puros ou frações que tenham alto valor agregado, a recuperação de óleos de sementes é uma opção promissora à utilização de subprodutos originários do processamento de frutos. Em estudos realizados com essas sementes, observou-se que o óleo continha alta quantidade de ácidos graxos insaturados e que quando refinado poderia ser utilizado na formulação de óleos comestíveis e de sopa industrializada (FERNADES et al., 2006; KOBORI; JORGE, 2005; REDA et al., 2005).

Dentre os seus subprodutos tem-se também os óleos essenciais, obtido pela condensação dos vapores durante o processo de concentração do suco, e é constituído basicamente por uma mistura de

hidrocarbonetos terpênicos quimicamente instáveis e por compostos oxigenados que representam 5 a 10% do referido óleo (NUNES, 2011).

2.4. Extração de óleo de sementes de frutas

Óleos vegetais, além de serem uma importante e amplamente explorada fonte de lipídeos, vitaminas, ceras, pigmentos e lecitinas, estão entre as mais promissoras fontes de hidrocarbonetos para energia, visando a substituição do petróleo (fonte de energia não renovável e altamente poluente) (CERUTTI et al., 2012).

Os óleos vegetais são a maior fonte de óleos comestíveis, dentre os quais aproximadamente 75% são extraídos do endosperma das sementes. Sementes de frutas são importantes fontes de óleos com relevâncias nutricionais, industriais e farmacêuticas. A extração de óleos de sementes de frutas pode constituir uma alternativa no aproveitamento de resíduos agroindustriais, uma vez que esses resíduos em muitos casos são considerados custos operacionais para a indústria ou fonte de contaminação ambiental (MALACRIDA, 2009).

Grande parte do resíduo sólido das sementes de citros é uma fonte inexplorada de óleo que pode alcançar 55% de rendimento. Sementes secas, sem o tegumento (cerca de 60% do peso total), podem produzir entre 50 a 55% de óleo, podendo variar em função da espécie de fruto e da técnica usada para extração. Estes óleos podem ser aproveitados pela

indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos (FERNANDES et al., 2006; REDA et al., 2005).

Extração é o método de remoção de um constituinte de um sólido ou líquido, por meio de um solvente na forma líquida. O óleo vegetal é geralmente extraído através da utilização do éter de petróleo como solvente em processo contínuo, em que as etapas para a remoção de solvente residual são onerosas e pouco eficientes, conseqüentemente, processos mais adequados são necessários (CERUTTI et al., 2012). Os métodos mais comuns para extração de óleos de sementes são por prensagem ou por solvente (Soxhlet). Na extração por prensagem as sementes são previamente secas para evitar a rancificação, este processo necessita de longos tempos e apresenta baixo rendimento, sendo que cerca de 4 a 7% do óleo fica retido na torta. A extração por Soxhlet utiliza temperaturas elevadas, o que pode causar a formação de AGL, e também necessita de longo tempo para a extração (FREITAS, 2007; LIU et al., 2012).

Existe também a extração por ultrassom, que tem como vantagem a simplicidade do equipamento, a economia do custo inicial, a possibilidade de usar diferentes solventes para a extração, diminuindo notavelmente o tempo e aumentando o rendimento da extração em muitos produtos naturais. Esta técnica depende da intensidade da cavitação, do tempo de extração e temperatura (FREITAS, 2007; LIU et al., 2012).

Outra opção vantajosa de extração de óleos de sementes é a utilização de fluido supercrítico, pois ocorre de forma muito rápida, apresentando boa transferência de massa devido a baixa viscosidade e alta difusividade do fluido, além de conseguir controlar o poder solvatante em função da pressão e temperatura, tornando a extração mais seletiva. A eficiência do processo de recuperação de óleo depende do rendimento, peso e teor de óleo de sementes (FREITAS, 2007).

2.5. Fatores que influenciam a qualidade dos óleos

A estabilidade oxidativa é um importante aspecto relacionado à qualidade nutricional e sensorial dos óleos vegetais, sua degradação depende da composição de ácidos graxos, sendo que óleos com grandes quantidades de ácidos graxos poli-insaturados estão mais sujeitos à oxidação do que os óleos que possuem grandes quantidades de ácidos graxo saturados. A susceptibilidade de determinados óleos à oxidação limita a utilização dos mesmos em alimentos e cosméticos gerando, ainda, prejuízos econômicos (CORSINI; JORGE, 2006; MALACRIDA, 2009).

Autoxidação é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras e está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e com o desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio, lipídio insaturado), aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da

natureza dos ácidos graxos presentes e aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis), cuja natureza e proporção dependem de diversos parâmetros (FRANKEL, 1980; ROHMAN et al., 2011; SILVA et al., 1998).

Além da autooxidação, outras formas de deterioração influenciam a qualidade dos óleos. A deterioração oxidativa é provavelmente o fator mais importante que afeta a qualidade e a vida de prateleira de óleos comestíveis, e é responsável pela formação de sabores estranhos, além de produzir outros compostos com implicações nutricionais indesejáveis. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação lipídica, os mais importantes são a presença de ácidos graxos insaturados, luz, alta temperatura e compostos pro-oxidantes como metais e clorofila. Além disso, a estabilidade oxidativa depende da estocagem da semente e do óleo e das condições de processamento (ROHMAN et al., 2011).

Reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipases ou pela ação de calor e umidade, com formação de AGL. A oxidação enzimática atua sobre os ácidos graxos poli-insaturados, formando peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas. O mecanismo de fotooxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa, e que por degradação originam

aldeídos, alcoóis e outros hidrocarbonetos (PORTER et al., 1995; ROHMAN et al., 2011).

2.6. Influência da umidade na oxidação lipídica

Numerosos tipos de reações químicas podem ocorrer em alimentos, resultando na deterioração do produto em pouco tempo, a água influencia as reações químicas, tanto no aspecto quantitativo (controle da cinética) quanto na qualitativa (controle da ocorrência ou não de reação). Essa influência da água sobre a oxidação lipídica pode ser observada pela eliminação da água para evitar o desenvolvimento de microrganismos que pode acelerar a oxidação, tornando-se, portanto, um problema para produtos desidratados. Esta influência depende não só do teor de umidade, mas, principalmente da atividade da água presente. Os efeitos da atividade de água sobre a oxidação dos lipídios são irregulares, favorecendo-a ou reduzindo-a (GUERRA, LAJOLO, 2005).

A oxidação é uma reação encontrada mais comumente: ácidos graxos e ácido ascórbico podem ser oxidados fornecendo mudanças na aparência do produto final e diminuindo o potencial das matérias-primas (BRENNAN, 2006).

A função da água na estabilidade dos alimentos é muito importante devido ao potencial que esta tem para contribuir nos processos de deterioração nas reações químicas, físicas e microbiológicas, como mostrado na Figura 2.3.

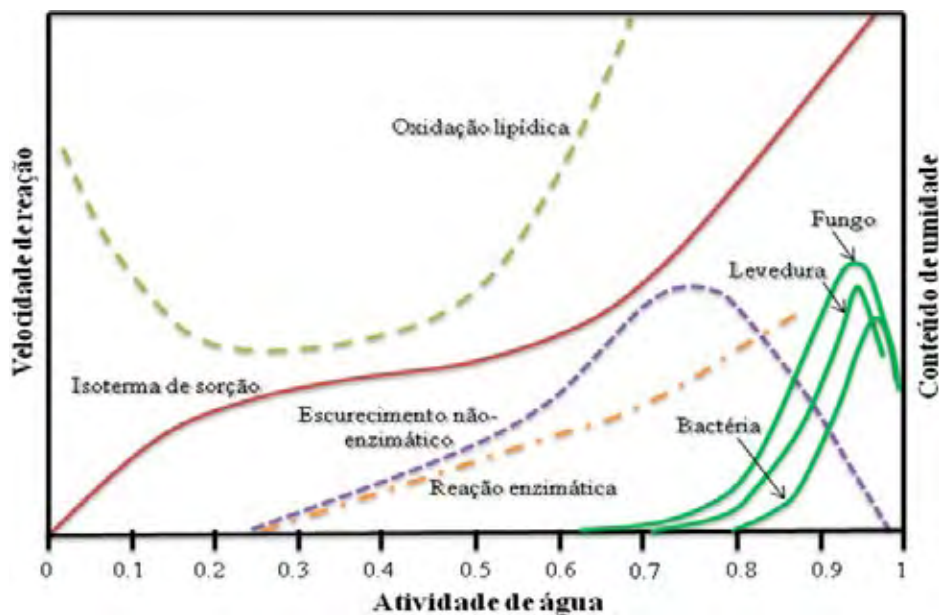


Figura 2.3. Esquema de estabilidade dos alimentos em função da atividade de água (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Atividade de água (a_w) é a medida do estado da água nos alimentos e é definida como o potencial químico no sistema que fornece equilíbrio na maioria da estrutura do alimento. Porém, a a_w pode ser obtida pela razão da pressão de vapor de água do alimento P e a pressão de vapor de água pura P_0 a uma única condição de temperatura e pressão (Equação 2.1). Assim, a relação entre potencial químico, pressão de vapor e a_w indica que a a_w é uma propriedade do alimento dependente da temperatura:

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{\text{Umidade relativa}}{100} \quad (2.1)$$

Portanto, a estabilidade dos alimentos e sua resistência à oxidação é função de seu conteúdo de umidade, onde baixos valores de a_w

catalisam favoravelmente as reações de oxidação em alimentos, provavelmente pelo fato dos catalisadores se concentrarem. As reações hidrolíticas que formam AGL são catalisadas pelas enzimas lipases ou pela ação de calor e umidade (BORDIGNON, 2009).

2.7. Resíduos da laranja: produção e impacto ambiental

O Brasil tornou-se na década de 80 o maior produtor mundial de laranja, e a maior parte dessa produção é destinada à indústria do suco, onde o estado de São Paulo é responsável por 70% das laranjas e 98% do suco produzido no Brasil. Hoje o Brasil é o maior exportador de suco industrializado do mundo e as espécies Pêra-rio e Valência são as mais indicadas para a produção de suco, por apresentarem maiores rendimentos e qualidade superior.

Apesar da indústria de suco cítrico ser relativamente recente no Brasil, o país é o maior processador de suco de laranja, conseqüentemente é o maior produtor de seu resíduo. A primeira iniciativa concreta para a industrialização da laranja foi em Bebedouro, em 1962, com a instalação da Cia. Mineira de Conservas (GONÇALVEZ, 1996).

A produção de citros no mundo é cerca de 105 milhões de toneladas por ano e os frutos deste gênero são principalmente, transformados em suco. Os resíduos da indústria de suco, tais como cascas, sementes e polpas, que representam cerca de 50% dos frutos

processados, são uma fonte potencial de subprodutos valiosos (HERNÁNDEZ-MONTOYA et al., 2009).

Os resíduos do processamento agroindustrial de frutas e vegetais geralmente apresentam grande quantidade de sólidos em suspensão, pH elevado e alto conteúdo de umidade. E por serem produzidos em grande quantidade são geralmente decompostos e utilizados como fertilizantes, devido ao seu elevado conteúdo de matéria orgânica (SOUZA, 2008).

2.8. O processo de secagem

O fundamento do processo de secagem é a diminuição do peso, volume e atividade de água do alimento, a fim de facilitar sua armazenagem por tempos mais prolongados. O processo de desidratação é descrito como um processo simultâneo das operações de transferência de calor e massa. A transferência de calor da superfície até o interior do sólido ocorre por convecção, condução, radiação ou como resultado de uma combinação destes mecanismos. Estes mecanismos cedem calor à superfície do objeto que está sendo seco e ele difunde dentro do sólido essencialmente por condução (BRENNAN, 2006).

Para a secagem por convecção forçada, à medida que a umidade superficial se evapora, o transporte de umidade desde o interior até a superfície do sólido se desenvolve através de um ou vários dos seguintes mecanismos: difusão líquida (se o sólido se encontra a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do líquido), difusão de vapor (se o líquido se

vaporiza dentro do material) e diferenças de pressão hidrostática (por tensão interna devido ao encolhimento do material). Os mecanismos de transferência de umidade interna podem variar durante a secagem, já que são função da estrutura física, temperatura e umidade do material (CLEMENTE et al., 2007; KROKIDA; MARINOS-KOURIS, 2003).

2.9. Cinética de secagem por convecção com ar quente

Nos processos de secagem com ar quente, são observados dois períodos de secagem: um inicial com velocidade constante, onde ocorre a maioria da evaporação da água pura, e um com baixa velocidade, onde o movimento da água para a superfície é controlado por forças ou resistências internas. A Figura 2.4 mostra a variação do conteúdo de umidade em função do tempo, onde o segmento *AB* representa o estado inicial flutuante, ou período de alta difusividade, e *BC* o período de velocidade constante (RIZVI, 2005).

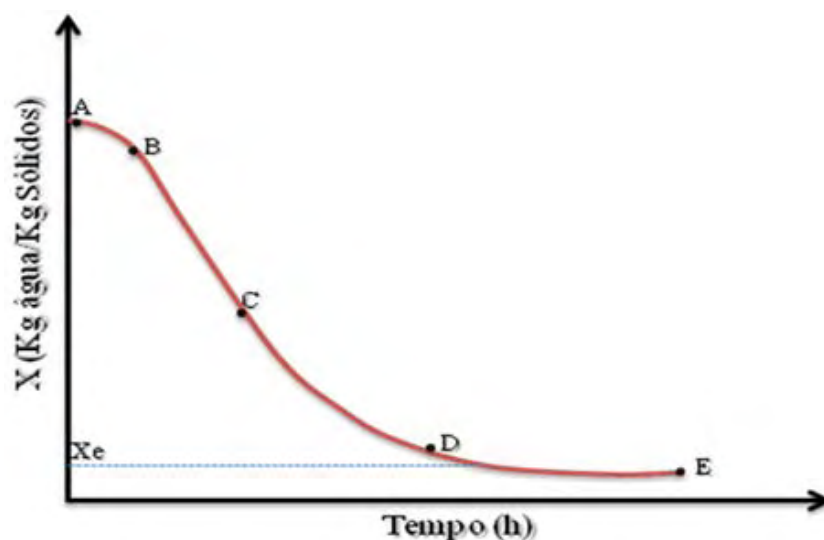


Figura 2.4. Curva de secagem, variação do conteúdo de umidade em função do tempo (RIZVI, 2005).

Derivando a curva da Figura 2.4, obtém-se a velocidade de secagem em função do tempo (Figura 2.5). Analisando graficamente a velocidade de secagem em função do conteúdo de umidade (Figura 2.6), pode-se observar um período à taxa constante, onde a superfície de secagem é saturada com água e a secagem ocorre na temperatura de bulbo úmido do ambiente (HALL, 2006).

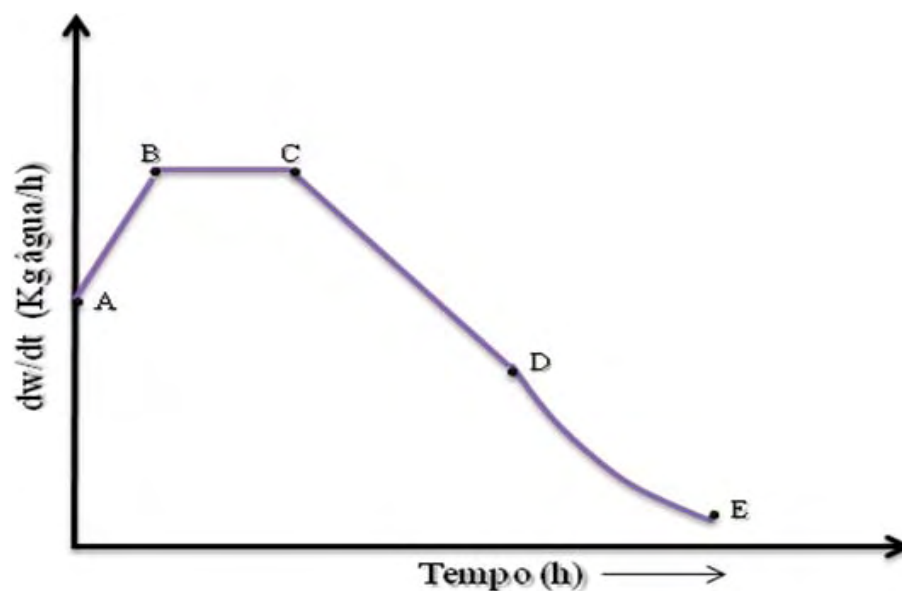


Figura 2.5. Variação da velocidade de secagem da água retirada em função do tempo (HALL, 2006).

Os mecanismos de movimentação interna do líquido na estrutura de um alimento durante a secagem determinam o período de velocidade constante (B a C). Este período emprega a energia ou calor de evaporação como a força principal para que aconteça a desidratação, onde a movimentação do líquido é provável que seja controlada por forças capilares e gravitacionais.

Na Figura 2.6, o ponto *C*, chamado de conteúdo de umidade crítica (X_c), está relacionado com a espessura do material e com a velocidade de secagem e indica a transição do conteúdo de umidade no final do período de velocidade constante. Neste ponto, o conteúdo de umidade do alimento não é suficiente para saturar totalmente sua superfície.

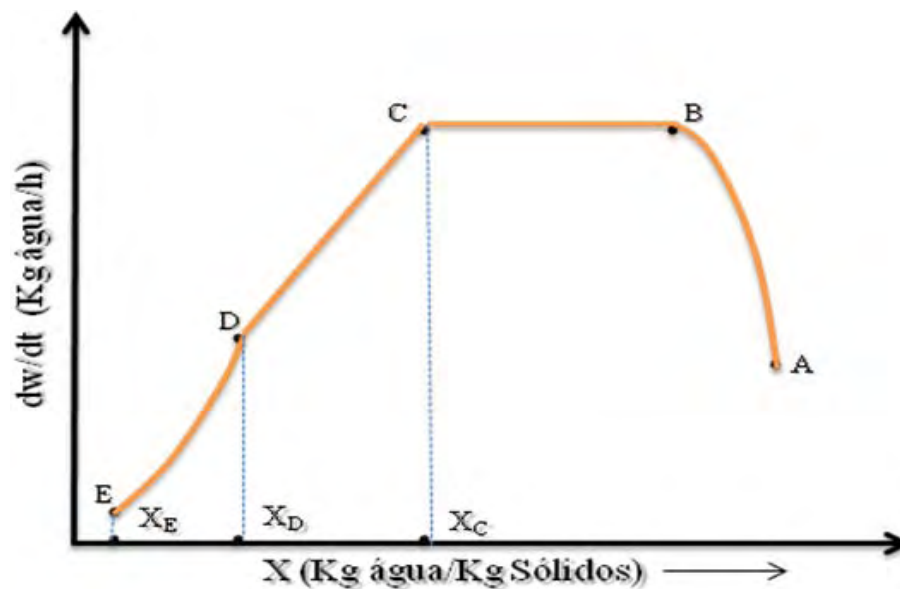


Figura 2.6. Velocidade de secagem (HALL, 2006).

O ponto entre *C* e *D* é chamado período de baixa velocidade, neste ponto, a movimentação do líquido para a superfície é mais baixa que a velocidade de evaporação sobre a mesma superfície, fornecendo com o passar do tempo um esgotamento de líquido sobre a superfície. No ponto *D*, inicia-se o fenômeno de difusão com maior força, onde a evaporação da água ocorre do interior do alimento para a superfície que está exposta ao ar quente de secagem. Este período é chamado o segundo período de

velocidade baixa. O ponto E , conhecido como conteúdo de umidade de equilíbrio (X_e), é o limite do processo de secagem, já que a água que se encontra neste ponto é a água ligada ao alimento (HALL, 2006).

2.9.1. Modelagem da cinética de secagem

O processo de secagem de um produto, sob condições constantes de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar, pode ser dividido em um período de velocidade constante e outro de velocidade decrescente (FOUST et al., 1982; HALL, 1980). As sementes, em geral, apresentam o período de secagem a velocidade constante muito curto, ou inexistente, porque, nas condições operacionais de secagem, as resistências às transferências de água encontram-se essencialmente no seu interior, tornando a taxa de evaporação superficial acentuadamente superior à taxa de reposição de água do interior para a superfície (BROOKER et al., 1974; LASSERAN, 1979).

O estudo de sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, podem ser feitos por simulação matemática. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que representa satisfatoriamente a perda de umidade do produto durante o período de secagem (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 1999).

2.9.1.1. Período a taxa constante

Matematicamente, o período com taxa constante pode ser determinado pela equação:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{hA(T_{amb} - T_{bu})}{\lambda} \quad (2.2)$$

onde dX/dt é a taxa de secagem, A é a área da superfície exposta (m^2), h é o coeficiente de transferência de massa ($W \cdot (m^2)^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$), λ é o calor de vaporização ($J \cdot mol^{-1}$), T_{amb} é a temperatura ambiente ($^\circ C$) e T_{bu} é a temperatura de bulbo úmido ($^\circ C$) (HALL, 2006).

Devido à superfície do material estar úmida e a temperatura ser igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, despreza-se a transferência de calor por condução e radiação. Normalmente a equação de transferência de calor dá uma estimativa mais segura da taxa de secagem do que a equação de transferência de massa, porém, correlações são propostas na literatura para permitir que as constantes nestas relações sejam fixadas com segurança. Estas constantes são função da espessura do filme de ar que envolve o produto na secagem e, desta maneira, são afetadas pela velocidade do ar e o seu ângulo de colisão sobre a superfície seca. Expresso em termos de fluxo de massa de ar (G), o coeficiente de transferência para fluxo de ar paralelo a superfície do produto é dado por:

$$h = C_1(G)^{0,8} \quad (2.3)$$

Para o fluxo de ar no ângulo direto da superfície de secagem o coeficiente de transferência de calor é dado por:

$$h = C_2(G)^{0.4} \quad (2.4)$$

onde C_1 e C_2 são constantes.

As equações acima indicam que o aumento do fluxo de massa de ar acelera a taxa de secagem. Adicionalmente, uma velocidade mais alta minimiza as diferenças de umidade entre o interior e o exterior de um sistema de secagem e desta forma o teor de umidade do produto pode-se manter constante (FORSON et al., 2007).

2.9.1.2. Período a taxa decrescente

De acordo com Queiroz et al. (1985) são dois os métodos comumente usados para analisar a secagem de produtos biológicos no período a taxa decrescente: o empírico e o teórico. O método empírico consiste em formar grupos físicos adimensionais que podem ser facilmente investigados por experimentos de laboratório e baseia-se nas condições externas, como temperatura, umidade e velocidade do ar de secagem. Entretanto, não fornece indicação sobre o transporte de energia e de água no interior dos produtos. Os métodos teóricos usados para descrever o processo de secagem são baseados em leis físicas que tentam explicar o mecanismo de transferência de água (KAR et al., 2008).

2.9.1.2.1. Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

Estes modelos empíricos de secagem em camada delgada seriam aqueles que concorreriam para que houvesse harmonia entre a teoria e a facilidade de uso. A secagem em camada delgada refere-se ao processo no qual o material a ser seco está inteiramente exposto ao ar que se move através dele, utiliza-se a Lei de Newton para representar a taxa de variação da temperatura de um corpo circundado por um fluido à temperatura constante (HALL, 2006).

$$\frac{d\theta}{dt} = -\xi(\theta - \theta_e) \quad (2.5)$$

onde ξ é a constante de resfriamento ou aquecimento ($K \cdot s^{-1}$); θ (K) é a temperatura do produto em qualquer tempo t e θ_e (K) é a temperatura do meio que envolve o produto.

Esta equação é uma equação diferencial linear de primeira ordem, cuja solução pode ser obtida por separação de variáveis e posterior integração, resultando na equação exponencial mostrada a seguir:

$$\int_{\theta_e}^{\theta} \frac{d\theta}{(\theta - \theta_e)} = \int_{t_0}^t -\xi dt \quad (2.6)$$

$$\frac{\theta - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e} = e^{-\xi t} \quad (2.7)$$

Atualmente, são empregados muitos modelos empíricos para as análises de curvas de secagem, os quais derivam do resultado anterior, como:

O modelo de Page:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt^N) \quad (2.8)$$

O modelo de Lewis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt) \quad (2.9)$$

O modelo de Henderson-Pabis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-kt) \quad (2.10)$$

O modelo de Peleg:

$$X = \frac{X_i - t}{k_1 + k_2 t} \quad (2.11)$$

onde M é a razão de umidade (adimensional), X ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.) é a umidade do produto no tempo t , X_i é o conteúdo de umidade inicial ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), k , k_1 , k_2 são as constantes de velocidade de secagem (s^{-1}), N e a são constantes (CARLESSO et al., 2005; ROBERTS et al., 2008).

2.9.1.2.2. Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

A principal teoria utilizada para interpretar a secagem de alimentos e de produtos agrícolas é a teoria da difusão da umidade como líquido ou vapor, representada pela segunda lei de Fick, mostrada na Equação (2.12) (CRANK, 1975).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla (D_{ap} \nabla X) \quad (2.12)$$

onde, X é a umidade ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s), t é o tempo (s) e, D_{ap} é a difusividade aparente ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

Os modelos que empregam a teoria da difusão podem descrever de forma aceitável o perfil da distribuição de água no interior de determinado produto agrícola desde que seja possível correlacionar sua forma à geometria de um sólido perfeito, além da exigência do estabelecimento de uma relação funcional entre o coeficiente de difusão, o teor de umidade e a temperatura (CLEMENTE et al., 2007; RATTI, 2009).

Crank (1975) apresenta uma série de soluções analíticas a partir da segunda lei de Fick, para determinar a difusividade aparente para uma série de sólidos com formas geométricas regulares. Assumindo a forma geométrica de placa plana infinita, cilindro infinito ou esfera, onde a transferência interna de umidade durante a secagem é apenas em uma direção e, quando o coeficiente de difusão D_{ap} é considerado constante, o

conteúdo de umidade inicial X_i ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s) é distribuído uniformemente no interior do produto desprezando as resistências externas a transferência de massa. O teor de umidade na superfície da amostra permanece constante durante o processo e seu valor corresponde ao termo de umidade de equilíbrio X_e ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$, b.s) do produto.

As soluções analíticas da Lei de Fick para uma placa infinita (Equação 2.13), cilindro infinito (Equação 2.14) e esfera (Equação 2.15) são dadas na forma:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ap} t}{4L^2}\right] \quad (2.13)$$

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{r^2 \alpha_n^2} \exp(-D_{ap} \alpha_n^2 t), J_0(r \alpha_n) = 0 \quad (2.14)$$

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_{ap} t}{r^2}\right) \quad (2.15)$$

onde D_{ap} é a difusividade aparente ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), L é a espessura média do produto (m), r é o raio equivalente da esfera e do cilindro (m), J_0 é a função de Bessel primeiro tipo e ordem zero, α_n são as raízes da função de Bessel e, n é o numero de series na solução analítica (CRANK, 1975; SRIKIATDEN; ROBERTS, 2006).

2.9.2. Fatores que afetam a difusividade

A difusividade tem uma forte dependência da temperatura e muito mais do conteúdo de umidade. Em materiais porosos, a fração porosa afeta significativamente a difusividade, e depende da sua estrutura e distribuição. A dependência na temperatura da difusividade é descrita geralmente pela equação de Arrhenius, expressa por:

$$D_{ap} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.16)$$

onde D_0 é o fator de Arrhenius ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$), e E_a é a energia de ativação para difusão ($\text{J} \cdot \text{mol}$).

A dependência da difusividade do conteúdo de umidade pode ser introduzida na equação de Arrhenius considerando um fator empírico na energia de ativação, sendo função da umidade (HALL, 2006; JOWITT et al., 1983; SRIKIATDEN; ROBERTS, 2006).

2.10. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção são funções da a_w ou da umidade relativa ($UR, \%$) à temperatura constante. O vapor de sorção de alimentos depende de muitos fatores, como composição química, estado físico-químico dos ingredientes e estrutura física. A relação entre o conteúdo total de umidade e a atividade de água no alimento, sobre faixas de valores a temperaturas constantes produz isotermas de sorção que podem ser

expressas graficamente. Essas curvas de isotermas podem ser obtidas em duas formas:

- Isotermas de adsorção: são obtidas em locais onde o material está completamente seco, onde o incremento da umidade relativa a varias pressões faz com que o material ganhe peso devido à entrada de água na estrutura.
- Isotermas de dessorção: são obtidas em locais onde o material está completamente úmido e, dependendo da umidade relativa do sistema, a umidade do material diminui na medida em que perde peso.

Na maioria das representações gráficas das isotermas nos alimentos, observam-se tendências não lineares ou formas sigmóides. Pesquisadores como Brunauer et al. (1940) classificam as isotermas nos alimentos pela capacidade que têm os poros de adsorver gases por meio de forças como a de Van Der Waals. Na Figura 2.7 observa-se como são ilustrados os diferentes estados das isotermas segundo Brunauer.

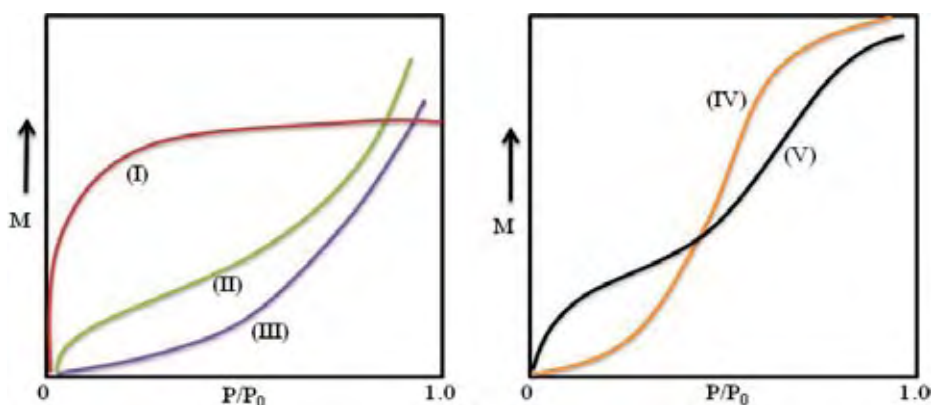


Figura 2.7. Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals (BRUNAUER et al., 1940).

Na Figura 2.7, pode-se observar que a curva tipo I é onde a água está fortemente ligada ao produto. Na curva tipo II, a água está pouco ligada ao produto e geralmente presente em pequenos capilares. Na curva tipo III, o conteúdo de água presente no produto encontra-se em grandes capilares onde pode ser considerada como água livre. As curvas tipo IV e V, a adsorção máxima ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor do gás (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Nos sólidos, o tamanho dos poros da estrutura interna resulta ser um limitante para adsorver água, porém as isotermas de sorção da maioria dos alimentos são não-linear, geralmente sigmoideal (AL-MUHTASEB et al., 2002).

2.11. Determinação da isoterma de sorção

Muitos métodos são viáveis para determinar isotermas de sorção de água. Estes métodos podem ser classificados em três categorias: gravimétrico, manométrico, higrométrico (AL-MUHTASEB et al., 2002).

- Método gravimétrico: envolve a medição da variação de peso que pode ser determinada por métodos contínuos e descontínuos em sistemas dinâmicos ou estáticos (o ar pode ser circulante ou estacionário). Métodos contínuos empregam o uso de eletro-balanças ou balanças de mola de quartzo. Nos métodos descontínuos, soluções de sais ou ácido sulfúrico são utilizadas em

atmosferas controladas com o alimento, até atingir a um equilíbrio entre a umidade do produto com a umidade relativa do sistema.

- Método manométrico: emprega medições da pressão de vapor da água no espaço de vapor circundante do alimento. Para melhorar a precisão das medições, utiliza-se manômetros de mercúrio em vez de óleo. Todo o sistema é mantido a uma temperatura constante onde as amostras do alimento perdem água à medida que se equilibra com o vapor do sistema. Esta perda de peso é observada por meio do manômetro.
- Método higrométrico: utiliza medições do equilíbrio entre a umidade relativa do ar em contato com o alimento, em um conteúdo de umidade. Higrômetros de ponto de orvalho detectam a condensação da água resfriada no vapor. Higrômetros elétricos medem a variação na capacitância e condutância de higrossensores. Muitos higrossensores são feitos com sais higroscópicos (LiCl), os quais absorvem a umidade proveniente da amostra.

A técnica gravimétrica é a mais utilizada e padronizada para água. Muitos artigos publicados utilizam este método em várias temperaturas e atividades de água. Entre as vantagens, encontram-se (GAL, 1981):

- Determinação do peso exato da amostra.
- Minimiza a atuação da temperatura entre a superfície da amostra e o vapor de água circundante.

- Registra as variações de pesos das amostras em equilíbrio com sua respectiva pressão de vapor de água.
- Consegue um equilíbrio higroscópico entre as amostras e a pressão de vapor da superfície.

2.12. Modelos matemáticos para avaliação e ajuste das isotermas de sorção

Para a tecnologia de processos, em especial na indústria dos alimentos, farmacêutica, bebidas e álcool, é essencial um bom entendimento da umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção para estabelecer o conteúdo crítico do conteúdo de umidade de materiais de origem biológica e para potencializar a predição das mudanças na estabilidade dos alimentos. Para a predição do conteúdo de umidade de sorção, encontram-se ao redor de 270 modelos matemáticos em uso, com dois ou mais parâmetros como constantes. Os modelos são propostos para avaliar o conteúdo de umidade nas isotermas de sorção e classificam-se em: teóricos, semi-empíricos e empíricos (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Modelos baseados na cinética da monocamada, multicamada e a camada condensada são agrupados nos modelos teóricos. As constantes destes modelos, ao contrário dos modelos empíricos ou semi-empíricos, são propriedades físicas da matéria. Dependendo do modelo baseado na análise das isotermas, existe um segmento onde as constantes podem

não ser satisfatórias, ou seja, que para cada tipo de alimento (dependendo de sua composição) a a_w influencia na determinação dos cálculos destas constantes (HALL, 2006).

Entre os modelos teóricos, dois se destacam por ser os mais empregados para determinar o conteúdo de umidade da monocamada nos alimentos (KAREL, 1975; LABUZA, 1975). Estes são o modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e o modelo de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB), representados pelas Equações 2.17 e 2.18 respectivamente.

$$X = \frac{(X_m c a_w)(1 - (N + 1) a_w^N N a_w^{N+1})}{(1 - a_w)(1 - (c - 1) a_w - c a_w^{N+1})} \quad (2.17)$$

$$X = X_m \frac{CKa_w}{[(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)]} \quad (2.18)$$

onde N é o número de camadas moleculares, c é a constante energética do modelo de BET, X é o conteúdo de umidade equilíbrio do material ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), a_w é a atividade de água, X_m é o conteúdo de umidade da monocamada ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s.), C é a constante de Guggenheim referente ao calor de sorção e K é a constante relacionada às propriedades das moléculas da multicamada (CASSINI et al., 2006; IGLESIAS; CHIRIFE, 1995; LABUZA et al., 1985).

No modelo de BET, a constante c é dada pela Equação 2.19.

$$c = e^{\frac{Q_s}{RT}} \quad (2.19)$$

onde Q_{st} é o calor isostérico de sorção, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

No modelo de GAB, as constantes C e K podem ser escritas como variáveis dependentes da temperatura:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right), \quad \text{onde} \quad \Delta H_C = H_m - H_n \quad (2.20 \text{ (a)})$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right), \quad \text{onde} \quad \Delta H_K = \lambda - H_n \quad (2.20 \text{ (b)})$$

onde, os valores de ΔH_C e ΔH_K ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) são funções do calor de sorção da água, H_m e H_n ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) são os calores de sorção de água da monocamada e multicamada respectivamente, e λ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a energia de vaporização da água pura (BOQUET et al., 1978).

A diferença dos modelos teóricos, os modelos empíricos foram desenvolvidos considerando a condensação da multicamada a uma distância relativamente grande da superfície. Entre os modelos mais famosos destacassem o modelo de Oswin (1946) (Equação 2.21), o modelo de Halsey (1948) (Equação 2.22), o modelo de Henderson (1952) (Equação 2.23) e o modelo de Chung e Pfost (1967) (Equação 2.24). Estes modelos são muito importantes para descrever isotermas sigmóides, característicos de produtos com baixo teor de umidade, como são grãos, cereais, sementes e algumas hortaliças (RIZVI, 2005; ROBERTS et al., 2008; SAMAPUNDO et al., 2007).

$$X = k \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^n \quad (2.21)$$

$$a_w = e^{\left(\frac{-k}{X^n} \right)} \quad (2.22)$$

$$1 - a_w = e^{\left(-kTX^n \right)} \quad (2.23)$$

$$X = a + b \ln(-\ln a_w) \quad (2.24)$$

onde a, b, k, n são as constantes dos modelos (adimensionais) e T é a temperatura em graus Kelvin.

Alguns modelos podem ser considerados mais adequados que outros, porque descrevem com maior precisão o fenômeno de sorção numa ampla faixa de atividade de água, fornecendo parâmetros que permitem relacionar o efeito da temperatura (LABUZA et al., 1985).

2.13. Efeito da temperatura nas isotermas de sorção

O efeito da temperatura na isoterma de sorção é de grande importância dado que os alimentos são expostos a variações de temperatura durante o armazenamento e processamento, mudando constantemente a atividade de água. Quando se obtém uma umidade em uma isoterma de sorção, a temperatura deve ser especificada e mantida constante, por afetar a mobilidade das moléculas da água e a dinâmica de equilíbrio entre o vapor e as fases adsorvidas. Portanto, quando se determinam as umidades de equilíbrio em uma isoterma de sorção, a temperatura deve estar constante. Em geral, o efeito da temperatura no

incremento da a_w a uma unidade de equilíbrio constante é alta para atividades de água intermediária. Observando a Figura 2.8, a atividade de água aumenta à medida que aumenta a temperatura para um teor de umidade constante. Como um exemplo, devido à natureza da ligação de água, a a_w constante, alimentos que seguem a isoterma tipo II (Figura 2.27) têm menos água a temperaturas superiores que a temperaturas mais baixas (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

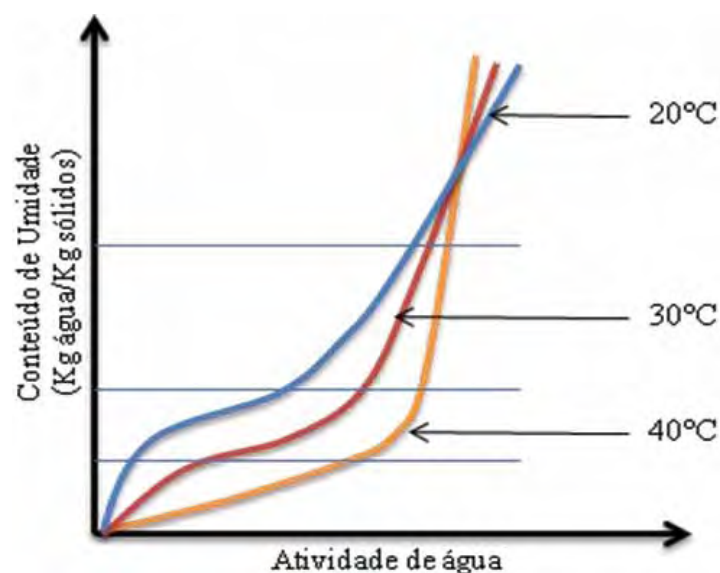


Figura 2.8. Mudanças na atividade de água para um alimento submetida a uma variação na temperatura (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Irvin Langmuir (1916) foi o primeiro pesquisador em descrever a dependência das camadas superficiais com a pressão de vapor a uma temperatura fixa. O efeito da temperatura na umidade das isotermas de sorção é bem discutido em detalhe, servindo como base na hora de definir

as diferentes propriedades termodinâmicas da água nos alimentos (STRUMILLO et al., 2006).

2.14. Propriedades termodinâmicas da água

As propriedades termodinâmicas da água e isotermas de sorção de umidade são ferramentas úteis na determinação das interações água/material e a água contida na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, como também para fornecer informações úteis na avaliação das operações de processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento (PÉREZ-ALONSO et al., 2006). O conhecimento das isotermas de sorção a diferentes temperaturas permite uma avaliação do calor de sorção, que determina a interação entre o adsorvente e o adsorvido. Normalmente, a determinação desta propriedade significa analisar os dados experimentais das isotermas de sorção através da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.25), a um teor de umidade constante:

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{q_s}{R} \quad (2.25)$$

onde q_s é o calor líquido isostérico de sorção ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). O calor isostérico de sorção (Q_{st}) (Equação 2.26) é a soma do calor líquido isostérico de sorção e a energia de vaporização da água pura (λ) (BASU et al., 2006).

$$Q_{st} = q_s + \lambda \quad (2.26)$$

O calor de sorção calcula o excesso de energia para a remoção da água e não existem na literatura dados sobre esta propriedade para diferentes alimentos. Portanto, para prever a a_w de um alimento a qualquer temperatura, a umidade de equilíbrio das isothermas de sorção devem ser determinadas pelo menos em duas temperaturas. Assim, quando se analisa graficamente $\log a_w$ vs. $1/T$, pode-se observar uma linha reta a um teor de umidade constante (Figura 2.9), e a a_w , para qualquer temperatura a um conteúdo de umidade, pode ser encontrada (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008; MULET et al., 1999).

A inclinação da linha (q_s/R) se reduz a zero com o incremento da umidade, sendo um indicativo da redução das interações da água (menos energia de ligação) com a superfície de adsorção, comportando-se mais como água pura (SÁNCHEZ et al., 1997; SIMAL et al., 2007).

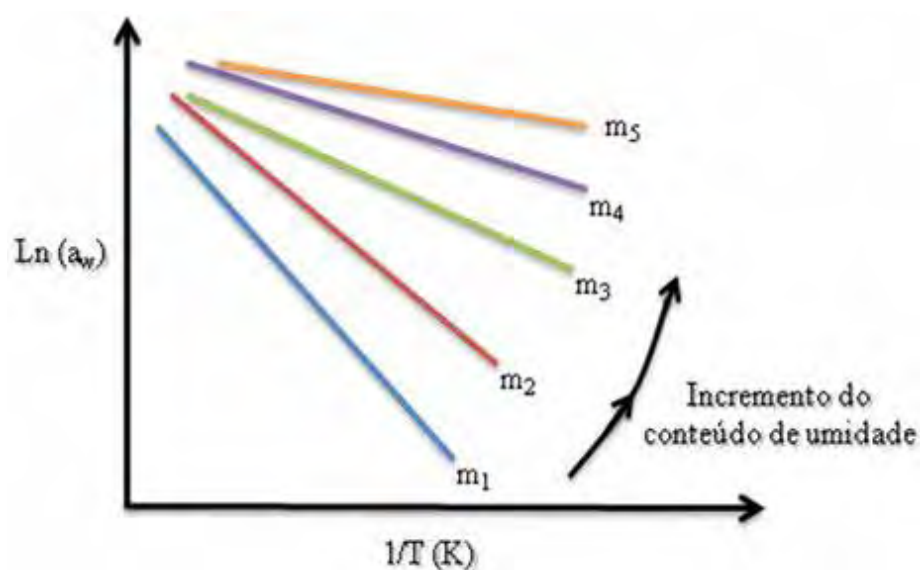


Figura 2.9. Tendência das linhas do gráfico $\log a_w$ vs. $1/T$ para a predição da a_w (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Em geral, o calor isostérico de sorção é maior que o calor latente de vaporização da água pura a uma dada temperatura e pode ser considerado como um indicativo de forças de atração intermoleculares entre os sítios sortivos e a água (STRUMILLO et al., 2006).

A variação da entropia também pode ser associada com as forças de ligação ou de repulsão no sistema. A energia livre de Gibbs pode ser um indicativo da afinidade dos adsorventes com a água, ou seja se a sorção de água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou em um processo não-espontâneo ($\Delta G > 0$). Por meio da equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 2.27), a variação na entropia diferencial molar pode ser calculada (SIMAL et al., 2007):

$$\Delta S = \frac{Q_{st} - \Delta G}{T} \quad (2.27)$$

onde ΔS é a entropia diferencial ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e ΔG é a energia livre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). ΔG é derivada da seguinte equação (BASU et al., 2006):

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (2.28)$$

Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs é conhecida como um potencial termodinâmico que mede o trabalho "útil" ou o trabalho inicial obtido através de um processo isotérmico, em um sistema isobárico. Assim como em mecânica, onde a energia potencial é definida como a capacidade para realizar um trabalho, a similaridade entre diferentes potenciais têm significados diferentes. Mudanças na energia livre é resultado da absorção de água, as quais são geralmente acompanhadas

de alterações na entalpia e entropia (GARCÍA et al., 2008). Substituindo as Equação 2.26 e 2.27 na Equação 2.28 e rearranjando, obtém-se a equação:

$$\ln a_w = \frac{q_s + \lambda}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.29)$$

O conhecimento do efeito da temperatura sobre os fenômenos de sorção fornece informações úteis relacionadas a mudanças de energia no sistema. A dependência da atividade de água com a temperatura pode ser estimada utilizando princípios termodinâmicos e equações de sorção em função da temperatura (BASU et al., 2006). Por meio da Equação 2.28, a energia livre de Gibbs é negativa quando o fenômeno de sorção ocorre espontaneamente. Durante a adsorção, a entropia diferencial será negativa, pois o sistema adsorvato-soluto torna-se ordenado na adsorção e perde graus de liberdade. Se ΔG for inferior a zero, q_s terá que ser negativo e, portanto, a adsorção é exotérmica. Da mesma forma, a desorção pode ser mostrada endotérmica. Assim, o aumento da temperatura vai causar uma diminuição correspondente na ΔS porque ΔG depende levemente da temperatura, provocando uma diminuição nas moléculas adsorvidas. Portanto, a adsorção diminui quando a temperatura aumenta. Apesar de que os maiores níveis de adsorção ocorrem a temperaturas mais baixas, as diferenças de entropia são geralmente pequenas. Às vezes, no entanto, maiores diferenças de entropia são observadas. Embora não exista uma tendência especial que represente

essas diferenças de entropia, a temperatura pode afetar vários fatores ao mesmo tempo. Por exemplo, um aumento na temperatura pode aumentar as taxas de adsorção, reações de hidrólise e de recristalização (RIZVI, 2005).

2.15. O fenômeno de histerese

A aplicação dos princípios de reversibilidade na termodinâmica ajuda no entendimento das interações alimento-água para a desidratação e armazenamento de alimentos, com alguns limitantes. Estas limitações devem-se, em sua maioria, ao fenômeno de histerese que está presente em quase todos os estudos sobre alimentos, e causa erros nos cálculos das funções termodinâmicas, por exemplo, a entalpia e entropia de água por sua condição de irreversibilidade (Figura 2.10). Uma das razões desta irreversibilidade encontra-se entre dois pontos durante o processo de secagem (dessorção). Alguns solutos supersaturados estão abaixo do ponto de cristalização a uma determinada a_w e desta forma podem conter mais água na mesma a_w . Alimentos com alto conteúdo de açúcar exibem este fenômeno. Outra descrição é sobre a capilaridade, que está relacionada com os poros que podem absorver mais água abaixo da a_w , na qual ocorre a adsorção, devido ao fato dos materiais porosos atraírem maior quantidade de água (RIZVI, 2005).

A histerese é relacionada à natureza e estado dos componentes nos alimentos. Deve-se às características estruturais dos reagentes, que

alteram a acessibilidade energética nos sítios polares, fornecendo uma movimentação ou mudança na umidade do sistema (AL-MUHTASEB et al., 2002; RATTI, 2009; RIZVI, 2005).

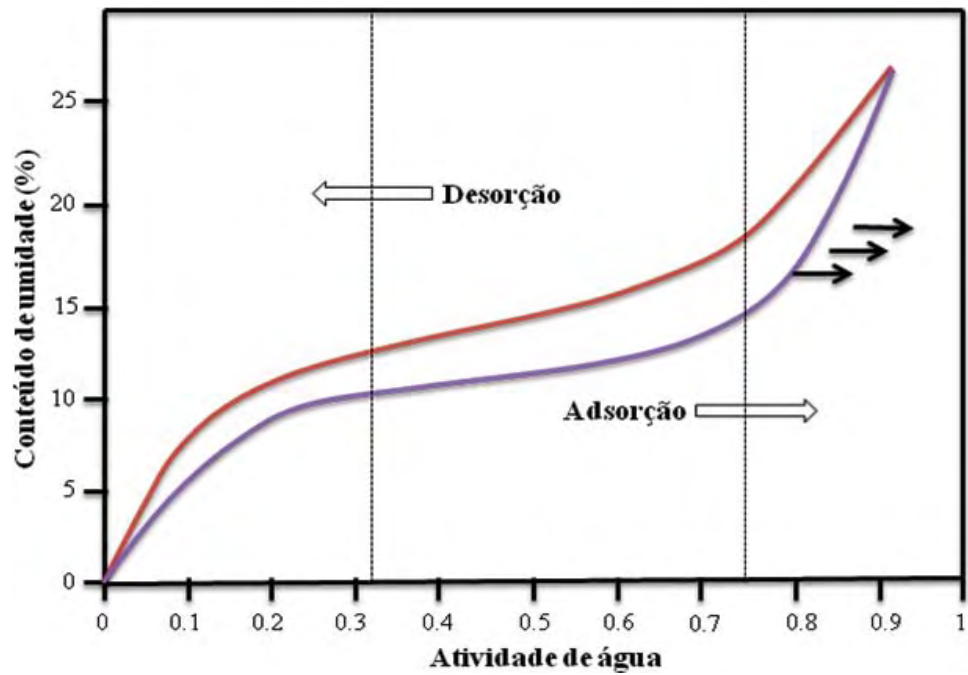


Figura 2.10. Descrição do fenômeno da histerese nas isotermas de sorção (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matéria-prima

Foram utilizados resíduos da laranja (*Citrus sinensis* v. Pêra-rio), fornecidos pela indústria Sucocítrico Cutrale, Unidade de Uchoa-SP, região de São José do Rio Preto – SP (Figura 3.1). Após o recolhimento do resíduo, este foi armazenado sob-refrigeração até a realização dos experimentos. Para a preparação das amostras, as sementes foram retiradas manualmente separando-as do bagaço e demais resíduos, e novamente armazenadas em câmara refrigerada a 4 °C, para posterior utilização na determinação das isotermas de sorção e cinética de secagem. As sementes equivalem a 15% do peso do resíduo total.



Figura 3.1. Resíduos de laranja obtidos na indústria.

3.2. Análises físico-químicas da semente de laranja

As sementes de laranja foram caracterizadas quimicamente, em triplicata, de acordo com os métodos de análises da AOAC (1997) e a quantidade de lipídeos pelo método Bligh-Dyer (1959). (Tabela 3.1). Os resultados são expressos como a média das triplicatas e o desvio padrão.

Tabela 3.1. Métodos de análise para determinação da composição química dos resíduos

Análise	Número AOAC	Método	Técnica
Umidade	31.1.02	Secagem em estufa	Determinação gravimétrica da água contida por diferença de peso
Proteína	920.152 e 955.04c	Micro-Kjeldahl	Digestão do material orgânico e determinação titulométrica (meio ácido) empregando o Fator F = 6.25
Cinza	900.02	Incineração por mufla	Determinação gravimétrica por diferença de peso
Lipídeos	-	Bligh-Dyer	Determinação gravimétrica do extrato seco por diferença de peso
Carboidratos totais e Fibras	-	Indireto	Determinação pelo cálculo: Carboidratos totais e fibras = 100 - (Umid. + Prot. + Cinza + Lip.)

3.3. Determinação do diâmetro equivalente e esfericidade das sementes de laranja

Para o cálculo do diâmetro equivalente e esfericidade da semente, mediu-se 20 amostras aleatórias, com paquímetro de precisão de 0,001 milímetros, tomando como medidas os eixos ortogonais de comprimento (a), largura (b) e espessura (c), conforme Figura 3.2, sendo a dimensão

“a” a maior medida da semente. Os resultados foram expressos em centímetros.

O diâmetro equivalente foi calculado pela Equação 3.1, a partir das dimensões medidas por paquímetro, utilizando a equação proposta por Mohsenim (1986).

$$d_e = (a \cdot b \cdot c)^{1/3} \quad (3.1)$$

A esfericidade (\emptyset) foi calculada pela relação entre o diâmetro equivalente (d_e) e o comprimento da partícula (a), dada pela Equação 3.2.

$$\emptyset = \frac{d_e}{a} \quad (3.2)$$



Figura 3.2. Posições de medidas das sementes, (a) comprimento, (b) largura e (c) espessura.

3.4. Determinação das isotermas de sorção de sementes de laranja

O conteúdo de umidade de equilíbrio de sementes de laranja *in natura* a diferentes temperaturas, foi determinado pelo método estático gravimétrico (JOWITT et al., 1983), seguindo os procedimentos na obtenção das isotermas de sorção, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e

70 °C \pm 1 °C. Oito soluções salinas saturadas (LiCl, KF, MgCl₂, NaBr, KI, NaNO₃, NaCl, KCl) foram preparadas correspondentes a atividades de água na faixa de 0,1023 a 0,8025. Cada solução foi transferida para frascos de vidro independentes com diâmetro de 15 cm ocupando um espaço de aproximadamente 1,0 cm de profundidade na parte inferior, correspondendo à um volume aproximado de 175 cm³. Amostras em triplicata das sementes de laranja foram pesadas em recipientes pequenos e colocados em uma câmara de demanda bioquímica de oxigênio B.O.D (Modelo TE-391, TECNAL, Brasil) (Figura 3.3). O tempo de equilíbrio requerido foi de 4 a 5 semanas, baseado na variação do peso em base seca, que não superou 0,1% (0,001g·g⁻¹, b.s.). A umidade de equilíbrio foi determinada pelo método AOAC 926.12 em estufa a vácuo (AOAC, 1997).



Figura 3.3. Adequação das amostras para a determinação das isotermas de sorção.

3.4.1. Modelagem e simulação das isotermas de sorção de sementes de laranja

As isotermas de sorção de sementes de laranja foram simuladas usando o modelo teórico de GAB (Equação 3.3) e os modelos empíricos modificados de Henderson (Equação 3.4), Oswin (Equação 3.5), Halsey (Equação 3.6) e Iglesias-Chirife (Equação 3.7). A modelagem foi realizada estabelecendo os parâmetros X_m , H_m , H_n , C_0 , e K_0 das Equações 2.18 a 2.20 do modelo de GAB e os parâmetros A , B e C dos modelos empíricos a partir dos dados experimentais das isotermas de sorção de sementes de laranja (EIM et al., 2011; GONELLI et al., 2010; MULET et al., 1999; SIMAL et al., 2007).

O ajuste foi restrito, limitando os efeitos da temperatura e umidade quando são considerados simultaneamente, de modo que o teor de umidade da monocamada permanece constante na faixa de temperatura de estudo a fim de estabelecer o equilíbrio termodinâmico.

$$X_e = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 + (C - 1) K a_w)} \quad (3.3)$$

$$X_e = \frac{1}{T} \left(\frac{-\log(1 - a_w)}{A \cdot B} \right)^{1/C} \quad (3.4)$$

$$X_e = \left(A + \frac{B}{T} \right) \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^{1/C} \quad (3.5)$$

$$X_e = \frac{1}{T} \left(\frac{\exp(A)}{B \log(a_w)} \right)^{1/c} \quad (3.6)$$

$$X_e = (A + BT) \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right) + C \quad (3.7)$$

onde A , B , C são as constantes dos modelos empíricos (adimensionais), a_w é a atividade de água e, X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s) e T é a temperatura (K).

3.4.2. Determinação das propriedades termodinâmicas

Para avaliar o calor de sorção, foi empregada a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.8), e as normas ASAE (ASAE, 1999) para estimar o calor de vaporização da água (λ) com relação à temperatura:

$$q_s = -R \frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = \frac{RT^2}{a_w} \frac{\partial a_w}{\partial T} \quad (3.8)$$

O calor isostérico de sorção da água foi estimado para as sementes de laranja no teor de conteúdo de umidade entre 0,001 e 0,8 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$, b.s. e temperaturas de 30 e 70 °C, usando a derivada parcial analítica da atividade de água com respeito à temperatura do melhor modelo ajustado às isotermas de sorção, como indicado na Equação 3.8. O cálculo foi efetuado nas temperaturas mínima e máxima de estudo com o objetivo de encontrar uma diferença significativa nos resultados para as sementes de laranja.

A entropia diferencial foi obtida diretamente através da Equação 2.29, ao contrário do método convencional, onde é obtida mediante o gráfico $\ln a_w$ vs $1/T$, cujo resultado é uma linha reta e, da inclinação da linha e o intercepto, são calculados (q_s/R) e $(-\Delta S/R)$, respectivamente (MULET et al., 1999; SIMAL et al., 2007; TELIS et al., 2000). O método direto evita a incerteza da linearização. As atividades de água correspondem às utilizadas para o cálculo de q_s às temperaturas de 30 e 70 °C.

A energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada pela Equação 2.28 às temperaturas de 30 e 70 °C para a semente de laranja. As atividades de água correspondem às utilizadas para o cálculo de q_s às mesmas temperaturas.

3.4.3. Estimação dos parâmetros e análise estatística

Os parâmetros do modelo de GAB (X_m , C_0 , K_0 , H_m , H_n) e dos modelos de Oswin, Henderson, Halsey e Iglesias e Chirife (A , B , C) foram estimados pelo ajuste das equações nos dados experimentais utilizando a função “nlinfit” do Toolbox estatístico do programa Matlab ® 7.1 (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA), e considerando a opção de ajuste “robust”. Esta função usa o algoritmo de Gauss-Newton, com modificações Levenberg-Marquardt, que permitem a interação constante dos valores recalculando o ajuste do modelo não linear por meio dos mínimos quadrados. Os intervalos de confiança a 95% de probabilidade

para os parâmetros estimados dos modelos foram calculados usando “nlparci”, função do Toolbox Matlab.

O coeficiente de determinação (R^2) (Equação 3.9) e a raiz quadrática do erro médio quadrático ($RMSE$) (Equação 3.10) foram empregados para avaliar a precisão do modelo. O parâmetro estatístico R^2 define a eficiência do modelo com a variação dos dados, e o $RMSE$ mede o erro padrão na estimação (SHESKIN, 2004).

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^N (y_k - \bar{y})^2} \quad (3.9)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_k - y_k^*)^2 \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

Nas Equações 3.9 e 3.10, y representa os valores experimentais, y^* representa os valores estimados, \bar{y} é a média e N é o número de valores experimentais.

3.5. Cinética de secagem

3.5.1. Descrição do equipamento de secagem

Os ensaios de secagem foram efetuados no laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) da UNESP, campus São José do Rio Preto, empregando um secador de leito fixo como mostrado na Figura 3.4.

O secador é formado por três seções principais: seção de entrada do ar, constituída de um ventilador centrífugo, que confere a velocidade ao ar de entrada, a seção de aquecimento, composta por nove resistências elétricas independentes, sendo uma com controle de temperatura e câmaras de secagem que apresentam pouca uniformidade na chegada de ar quente do sistema devido à estrutura do secador. O secador apresenta um comprimento maior na parte posterior do duto, fazendo com que o ar quente percorra uma trajetória maior até a cabine de secagem e diminua sua temperatura.



Figura 3.4. Ilustração do secador de leite fixo.

As variáveis do processo foram monitoradas manualmente durante cada experimentação, o secador foi previamente colocado em condições pré-determinadas de secagem.

A velocidade média do ar foi ajustada pelo botão de regulagem do ventilador mostrado na Figura 3.5, e medida por um anemômetro de ventoinha (modelo NA-3050, ICEL Manaus, Brasil) localizado na entrada de ar do ventilador, e a umidade relativa, por um termo-higrômetro (modelo HI 9564, HANNA, USA) colocado no centro do interior do secador.

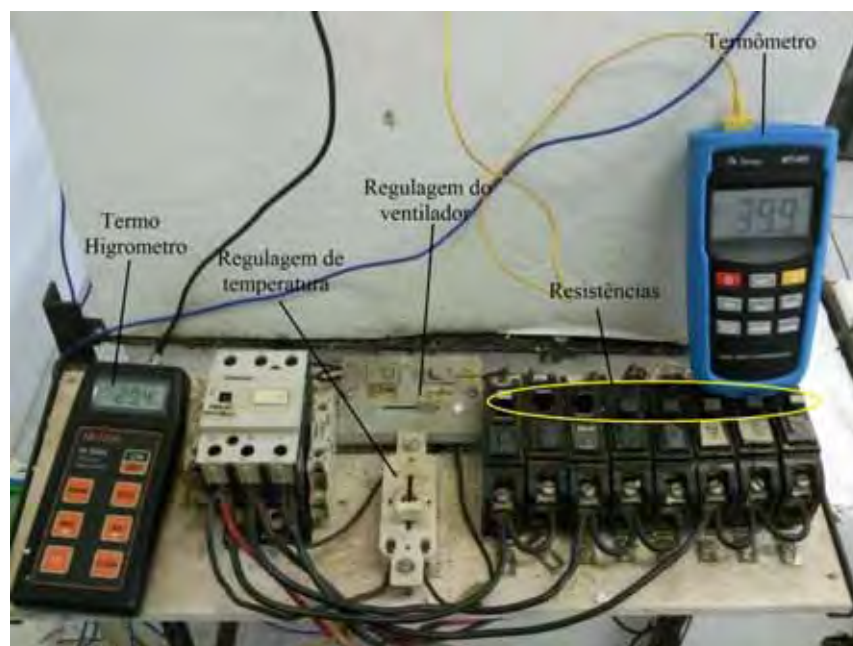


Figura 3.5. Esquema do controle das variáveis do secador.

A temperatura de entrada do ar foi ajustada pela combinação das resistências elétricas e medida com um termômetro colocado entre as

bandejas. O ar passava perpendicularmente por uma camada de bandejas (Figura 3.6).



Figura 3.6. Disposição das bandejas no secador.

As pesagens foram feitas em tempos determinados de 5 minutos na primeira meia hora, a cada 10 minutos de 40 a 60 minutos, a cada 20 minutos de 80 a 180 minutos e a cada 30 minutos até atingir peso constante. Para minimizar as diferenças das temperaturas na câmara de secagem, a cada pesagem as bandejas foram trocadas de lugar. As sementes foram colocadas nas bandejas (Figura 3.7) de maneira que, a distribuição fosse uniforme e ocupasse todo o espaço da bandeja, constituída por uma única camada.



Figura 3.7. Disposição das sementes na bandeja.

3.5.2. Curvas de secagem das sementes de laranja

Como procedimento experimental, foi realizada a secagem convectiva das sementes de laranja no equipamento de convecção forçada mencionado anteriormente em duas velocidades de ar (2,0 e 3,0 m.s⁻¹) nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. As amostras foram pesadas em intervalos constantes de tempo até que a diferença de peso fosse inferior a 0,5 g, em balança de precisão de 0,01 g (modelo BG 4000, GEHAKA, Brasil), e o teor de umidade (b.s.) foi determinado pelo método AOAC (1997) por estufa a 105 °C.

As leituras das temperaturas, de umidade relativa do ar na saída da câmara de secagem, e a massa das amostras em balança analítica de precisão de 0,01 g (modelo BG 4000, GEHAKA, Brasil), foram coletadas

nos primeiros 30 minutos em intervalos de 5 em 5 minutos, de 10 em 10 minutos nos próximos 30 minutos, de 20 em 20 minutos na próxima hora, e por fim de 30 em 30 minutos até que não houvesse variação significativa de massa. Em cada bandeja foi marcada uma semente aleatória e tomada como referência, sendo medida com auxílio de um paquímetro, no início e no final da secagem verificando a alteração no tamanho da partícula.

Os resultados do peso das sementes para cada tempo de secagem foram expressos em base seca, multiplicando cada peso pela umidade inicial do produto em base seca. Na análise gráfica das curvas de secagem das sementes de laranja, foi plotado a taxa de secagem *versus* a umidade em base seca para cada tempo de secagem, nas temperaturas e velocidades propostas. As temperaturas de secagem dentro da cabine, umidades relativas de entrada do ar e saída do ar quente e velocidades de ar, foram tabeladas para posterior modelagem das curvas de secagem.

3.5.3. Modelagem da secagem das sementes de laranja

Para a análise da cinética de secagem das sementes de laranja foram empregados os modelos de Page (Equação 2.8), Lewis (Equação 2.9), Henderson-Pabis (Equação 2.10) e Peleg (Equação 2.11). As constantes empíricas destes modelos foram determinadas experimentalmente através das curvas de secagem às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de 2,0 e 3,0 m.s⁻¹.

O modelo teórico difusivo (Equação 2.15) foi empregado para determinar a difusividade aparente da água através das curvas experimentais de secagem. Do modelo foram tomadas as quinze primeiras séries da solução analítica para o cálculo da D_{ap} e partindo do pressuposto de que a maior difusão de água na semente de laranja ocorre no interior e não na superfície externa (devido à estrutura rígida), o diâmetro equivalente das amostras foi considerado para o cálculo da difusividade aparente.

3.5.4. Determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio

O conteúdo de umidade de equilíbrio foi determinado baseado no equilíbrio termodinâmico no sistema. Quando as bandejas chegam a peso constante é medida a umidade relativa do sistema e, pela relação $a_w = RH/100$ pode-se obter a atividade de água das amostras. Uma vez obtida a atividade de água, emprega-se o modelo de GAB (Equação 2.18) para calcular a umidade de equilíbrio para cada experimentação de secagem.

3.6. Análises dos óleos extraídos das sementes após a secagem

3.6.1. Extração

Para a extração as sementes foram secas até atingirem umidade abaixo de 10%, os tempos de secagem em secador de leito fixo para as

temperaturas de 30, 50 e 70 °C foram, respectivamente, 24, 18 e 12 horas. Após a secagem, as sementes foram trituradas em moinho de facas (modelo MA 340, MARCONI, Brasil) com tamanho de partícula de aproximadamente 100 µm para facilitar a extração do óleo (Figura 3.8).



Figura 3.8. Triturador de facas (a), sementes trituradas (b).

As sementes trituradas foram envoltas em um pano perfurado (Perfex®) de forma a permitir a passagem do óleo e evitar a perda de matéria-prima, prensadas em prensa hidráulica à 6 toneladas (modelo TE-098, TECNAL, Brasil). O óleo extraído foi coletado em um recipiente de vidro com tampa esmerilhada e envolto por papel alumínio para evitar a oxidação pela luz (Figura 3.9).



Figura 3.9. Prensa hidráulica

Os óleos foram filtrados em papel filtro com sulfato de sódio anidro para a retirada de partículas sólidas e eliminação de traços de água no óleo (Figura 3.10). Os óleos filtrados foram armazenados a - 25 °C em freezer vertical (FV 500, LIOTOP, Brasil).



Figura 3.10. Filtragem o óleo com Sulfato de Sódio Anidro.

3.6.2. Características físico-químicas do óleo

As análises do teor de ácidos graxos livres (AGL), índices de peróxidos (IP), dienos conjugados (DC) e índice de *p*-Anisidina (IpA) foram determinadas conforme os métodos oficiais da AOCS (2009).

3.6.2.1. Ácidos graxos livres (método Cd 3d-63)

Este método determina os AGL existentes na amostra, expressa como ácido oleico em porcentagem. Pesou-se 3 g da amostra em erlenmeyer de 50 mL e adicionou-se 30 mL da solução de álcool etílico 95%: éter etílico, previamente neutralizada com solução aquosa de KOH 0,1 N. Titulou-se com solução alcoólica de isopropanol em titulador potenciométrico. Os AGL são frequentemente expressos em termos de índice de acidez (IA). O IA é definido como o número de mg de KOH necessário para neutralizar 1 grama da amostra. Para converter porcentagem de AGL (como oleico) a IA, basta multiplicar por 1,99.

3.6.2.2. Índice de peróxidos (método Cd 8-53)

Este método determina todas as substâncias que oxidam KI e é expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxido ou outros produtos similares da oxidação de gorduras. Pesou-se 3 g de óleo em béquer de 250 mL e adicionou-se 50 mL de solução de Ácido Acético:Isooctano (3:2 v/v). Após dissolução da amostra, 0,5 mL de solução saturada

de iodeto de potássio foi adicionado e a mistura deixada em repouso no escuro por 1 minuto. Adicionou-se, então, 30 mL de água destilada e titulou-se em titulador potenciométrico. Conduziu-se paralelamente um “branco” usando as mesmas quantidades de reagente, porém sem amostra.

3.6.2.3. Dienos conjugados (método Ti 1a-64)

Este método determina DC de ligações insaturadas presentes na matéria graxa, expressos como porcentagens de ácidos dienóicos conjugados, após leitura da absorbância a 233 nm. Pesou-se, em balão volumétrico de 10 mL, 0,01 g de amostra e completou-se o volume com iso-octano puro. Agitou-se até completa dissolução da amostra. Mediu-se a absorbância da solução em espectrofotômetro a 233 nm. O valor dos DC é dado pela equação:

$$DC (\%) = 0,84 \cdot \left(\frac{A}{b \cdot c} - k_0 \right) \quad (3.11)$$

onde: k_0 é a absortividade para grupos ácidos (0,03) ou ésteres (0,07), A é a absorbância a 233 nm, b é o comprimento do caminho ótico (1 cm), e c a concentração da amostra em g/L na diluição final usada para medida

3.6.2.4. Índice de p-Anisidina (métodos Cd 18-90)

Este método é utilizado para determinação da quantidade de aldeídos nos óleos e gorduras. Define-se como 100 vezes a densidade óptica medida numa célula de 1 cm de uma solução contendo 1 g de óleo

em 100 mL da mistura de solvente e reagente conforme a determinação da absorbância a 350 nm. Com a amostra completamente transparente e seca, pesou-se 2 g de óleo em um balão volumétrico e acrescentou-se 25 mL de iso-octano para dissolver a amostra. A absorbância (A_b) da solução foi medida utilizando-se um espectrofotômetro no comprimento de onda de 350 nm. Em seguida pipetou-se 5 mL da solução pronta anteriormente em um tubo com rolha esmerilhada e 5 mL do solvente em um segundo tubo. Adicionou-se 1 mL do reagente *p*-anisidina em cada tubo e agitou para dissolução da amostra. Depois de 10 minutos mediu-se a absorbância (A_s) da solução do primeiro tubo a 350 nm, e usou-se a solução do segundo tubo, apenas com o solvente, como branco.

O valor de *p*-anisidina é dado pela fórmula:

$$IpA = \frac{25.(1,2.A_s - A_b)}{m} \quad (3.12)$$

onde: A_s é a absorbância da solução gordurosa após a reação com a *p*-anisidina; A_b é a absorbância da solução gordurosa; m é a massa (g) da porção teste. Os valores do IpA são adimensionais.

O valor de anisidina é frequentemente usado em conjunto com o valor de peróxidos para calcular o valor total de oxidação ou valor totox, expresso pela fórmula:

$$Valor\ de\ Totox = 2.IP + IpA \quad (3.13)$$

onde: IP é o valor de peróxido; IpA é o valor de anisidina. Valores expressos em $meq.kg^{-1}$.

3.6.3. Análise estatística

Os resultados obtidos nas análises citadas anteriormente, em triplicata, foram submetidos às análises de variância para determinar a influência da temperatura nas características dos óleos. A análise de variância e o teste de Tukey ($p < 0,05$) foram obtidos por meio do programa STATISTICA 7 software (STATSOFT INC, 2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Dimensões, diâmetro equivalente e esfericidade das sementes

Os resultados obtidos para as dimensões estão apresentados na Tabela 4.1. As sementes apresentaram diâmetro equivalente de 0,81 e esfericidade de 0,55, medidas em centímetros.

Durante a secagem, foram coletadas amostras das sementes para acompanhamento e verificação na variação de seu tamanho, onde percebeu-se não haver alterações significativas na forma da partícula, devido principalmente à rigidez do seu tegumento, que limita as deformações durante o processo de secagem.

Tabela 4.1. Dimensões das sementes de laranja

	a	b	c
1	1,40	0,55	0,55
2	1,50	0,60	0,40
3	1,80	0,75	0,75
4	1,30	0,90	0,50
5	2,00	0,90	0,50
6	1,30	0,85	0,45
7	1,30	0,70	0,50
8	1,30	0,50	0,45
9	1,95	0,80	0,45
10	1,10	0,55	0,50
11	1,30	0,70	0,50
12	1,20	0,80	0,60
13	1,10	0,70	0,50
14	1,40	0,60	0,45
15	1,70	0,60	0,65
16	1,70	0,80	0,50
17	1,10	0,65	0,50
18	1,25	0,60	0,50
19	1,90	0,60	0,50
20	1,60	0,80	0,65

a, b, c são as dimensões em cm

4.2. Análises físico-químicas

Na Tabela 4.2 estão representados os resultados das análises físico-químicas para as sementes de laranja.

Tabela 4.2. Análises físico-químicas da semente de laranja

Análise	Semente de laranja
Umidade	48,46 ± 0,69
Cinzas	2,72 ± 0,05
Proteínas	13,56 ± 2,66
Lipídeos	35,96 ± 0,85
Carboidratos e fibras totais	5,3

* Valores expressos em porcentagem (b.s.)

** Média ± desvio padrão (n=3)

Para a determinação de umidade em estufa (105 ± 3 °C) por 24 horas encontrou-se em torno de 48,5% que foi próximo aos valores encontrados por Kobori e Jorge (2005) de 55,4% para a semente de laranja e por Saipari et al. (1997) em estudo com citros que se apresentou em uma faixa de 31,5% a 52,7% dependendo da variedade, Reda et al. (2005) em estudo com sementes de limão rosa e siciliano encontrou umidades de 48,0% e 48,3% respectivamente. Para cinzas, Malacrida (2009) e Nunes (2011) encontraram 2,7% e 2,8% respectivamente, valores próximos ao verificado neste experimento que foi de 2,72%. A quantidade de proteínas ficou em torno 13,56%, assim como os valores encontrados por Malacrida (2009) que foi de 14,1% e por Saipari et al. (1997) de 17,4%. Os valores de lipídeos em base seca estão próximos a 36%, valores também encontrados por Malacrida (2009) e Ajewole e

Adeyeye (1993) que apresentaram valores de 41% e 35% respectivamente.

4.3. Isotermas de sorção das sementes de laranja

O conteúdo de umidade de equilíbrio (X_e) de sementes de laranja foi determinado experimentalmente pelo do método estático gravimétrico. Os resultados de X_e junto com seu respectivo desvio padrão são mostrados na Tabela 4.3. Esses resultados correspondem às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C na faixa de umidade relativa de 2,00 - 75,6%.

Na Tabela 4.3, pode-se observar uma diminuição do X_e quando a temperatura aumenta para cada nível de atividade de água. De acordo com Rizvi (2005) a temperaturas altas as moléculas de água contêm altos níveis de energia, permitindo a ruptura dos sítios de sorção, diminuindo o conteúdo de umidade de equilíbrio. Com a mudança da temperatura, também muda a excitação das moléculas e a sua distância, o que permite a variação entre elas. Isto faz com que a quantidade de água absorvida diminua com a diminuição da temperatura a uma determinada atividade de água.

Os resultados obtidos do X_e encontra-se na faixa de 0,005 a 0,057, mostrando uma tendência similar a sementes oleaginosas como: gergelim (KAYA; KAHYAOGU, 2006), amêndoa (CORRÊA et al., 2007) e grão de amaranto (PAGANO; MASCHERONI, 2005). Esses valores

indicam que as sementes com este tipo de característica não absorvem muita umidade, uma propriedade útil em termos de vida de prateleira.

Tabela 4.3. Umidades de equilíbrio experimentais de sementes de laranja na faixa de temperatura de 30 a 70 °C.

T	a_w	X_e	T	a_w	X_e	T	a_w	X_e
30	0,069	0,012±0,000	40	0,066	0,010±0,000	50	0,059	0,011±0,000
	0,112	0,015±0,001		0,111	0,014±0,001		0,110	0,013±0,001
	0,223	0,024±0,001		0,206	0,019±0,001		0,189	0,018±0,001
	0,324	0,029±0,001		0,319	0,024±0,001		0,314	0,023±0,001
	0,439	0,036±0,001		0,432	0,030±0,001		0,432	0,028±0,001
	0,526	0,043±0,003		0,506	0,036±0,002		0,489	0,033±0,002
	0,635	0,047±0,001		0,615	0,039±0,000		0,599	0,036±0,001
0,756	0,057±0,002	0,753	0,051±0,002	0,746	0,043±0,001			
T	a_w	X_e	T	a_w	X_e			
60	0,045	0,007±0,000	70	0,020	0,005±0,000			
	0,110	0,011±0,001		0,110	0,009±0,000			
	0,175	0,014±0,001		0,162	0,012±0,000			
	0,307	0,018±0,000		0,294	0,015±0,000			
	0,432	0,022±0,001		0,432	0,020±0,000			
	0,473	0,025±0,002		0,458	0,021±0,001			
	0,590	0,027±0,000		0,587	0,024±0,000			
0,740	0,033±0,001	0,739	0,029±0,000					

^aMédia e desvio padrão de triplicata. T : temperatura (°C); X_e : umidade de equilíbrio experimental ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ b.s.); a_w : atividade de água (adimensional).

4.3.1. Modelagem das isotermas de sorção

Os resultados dos parâmetros para o modelo de GAB e as validações estatísticas são mostrados na Tabela 4.4. A Tabela 4.5 mostra os valores dos parâmetros dos modelos empíricos calculados. Os resultados estatísticos mostram que três modelos cumprem satisfatoriamente com a análise estatística entre os dados experimentais e calculados. Os modelos de Oswin, Henderson e GAB, mostraram o

melhor comportamento com os resultados na simulação das isotermas de sorção da água de sementes de laranja, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,984, 0,978 e 0,977, respectivamente.

Tabela 4.4. Parâmetros estimados do modelo de GAB para as isotermas de sorção de sementes de laranja.

Model	Parâmetros					R^2	RMSE
	X_m	C_0	K_0	H_m	H_n		
GAB	$2,678 \times 10^{-2}$	0,087	0,754	56,686	43,740	0,977	$1,764 \times 10^{-3}$

X_m : unidade de equilíbrio da monocamada ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ b.s.); C_0 and K_0 : parâmetros do modelo de GAB (adimensionais); H_m : calor de sorção da monocamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); H_n : calor de sorção da multicamada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabela 4.5. Parâmetros estimados dos modelos empíricos para as isotermas de sorção de sementes de laranja.

Modelos	Parâmetros			R^2	RMSE
	A	B	C		
Henderson	19,088	-281,92	1,983	0,978	$1,838 \times 10^{-3}$
Oswin	-0,111	45,250	2,668	0,984	$1,589 \times 10^{-3}$
Halsey	1,930	$-2,729 \times 10^{-2}$	1,813	0,954	$2,679 \times 10^{-3}$
Iglesias & Chirife	0,109	$-3,028 \times 10^{-4}$	$1,469 \times 10^{-2}$	0,847	$4,901 \times 10^{-3}$

A, B, C: parâmetros dos modelos empíricos (adimensionais).

Nas Tabelas 4.4 e 4.5, pode-se observar que o modelo de Oswin foi que melhor representou as isotermas de sorção da água de sementes de laranja, mostrando um valor da soma do erro médio quadrático inferior aos outros modelos ($RMSE = 1,589 \times 10^{-3}$). O modelo de Oswin tem sido aplicado em alimentos como sementes e grãos, porém, quando comparado com o modelo de GAB e outros modelos empíricos, sua aplicabilidade é reduzida (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007;

TIMMERMANN et al., 2001). Em termos de especificidade, os modelos de Henderson e Oswin podem ser uma vantagem para representar isotermas de sorção a diferentes temperaturas e baixos conteúdos de umidade e atividades de água. No presente trabalho, os valores empíricos destes modelos foram calculados em função da temperatura. A Figura 4.1 mostra o comportamento dos dados calculados e experimentais empregando o modelo de Oswin. Os dados mostram uma curva sigmoide característica de produtos com baixo teor de umidade (RIZVI, 2005).

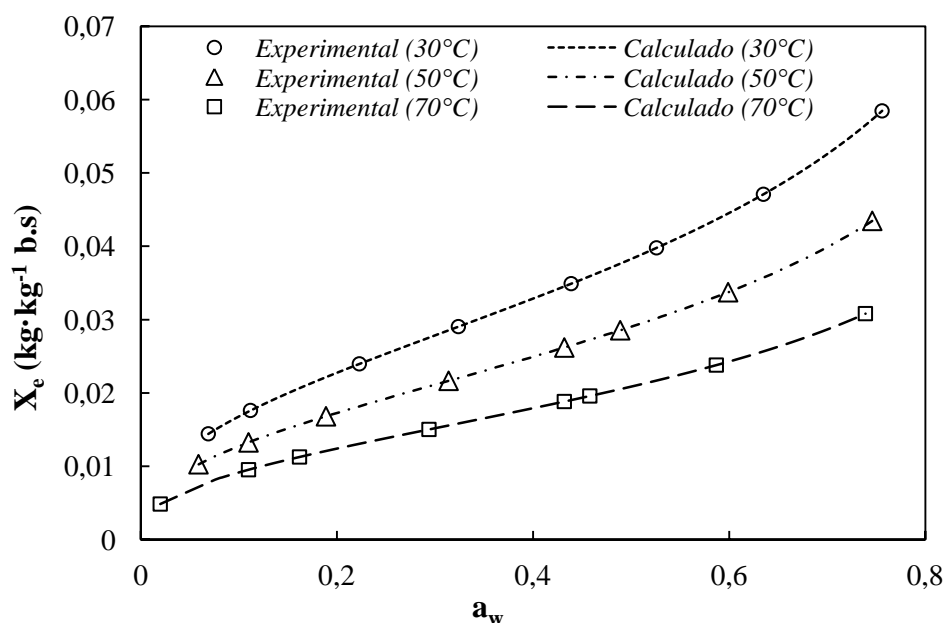


Figura 4.1. Resultados da simulação das isotermas de desorção da água de sementes de laranja nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C.

Assim, para produtos com baixos conteúdos de umidade, como sementes de laranja, este modelo pode ser recomendado. Algumas pesquisas que trabalharam com isotermas de sorção de produtos como: grão de arroz (DA-WEN, 1999), milho (SAMAPUNDO et al., 2007),

sementes de ervilhas (CHEN, 2003), sementes em geral (MENKOV, 2000) e grãos de painço (GONELLI et al., 2010), sugerem que o modelo de Oswin é um dos mais apropriados para descrever o fenômeno de higroscopicidade em produtos com estes tipo de características.

4.3.2. Determinação das propriedades termodinâmicas de sorção da água

A equação de Clausius-Clapeyron (Equação 2.25) foi empregada para calcular o calor isostérico de sorção para as sementes de laranja, usando a derivada parcial analítica da atividade de água com respeito à temperatura (Equação 4.2) a partir do isolamento da atividade de água (Equação 4.1) proveniente do modelo de Oswin (Equação 3.5).

$$a_w = \frac{I}{\left(\frac{X}{A+B/T}\right)^{-c} + I} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial a_w}{\partial T} = \frac{\left(BC\left(\frac{TX}{B+AT}\right)^c\right)}{\left(T\left(\left(\frac{TX}{B+AT}\right)^c + I\right)\right)^2 (B+AT)} \quad (4.2)$$

O calor isostérico de sorção (Q_{st}) foi calculado nas temperaturas de 30 e 70 °C e umidades de equilíbrio entre 0,005 a 0,057 kg·kg⁻¹ (b.s). A Figura 4.2 mostra que o valor Q_{st} diminui com o incremento do conteúdo de umidade, sendo esses valores muito próximos ao da energia de vaporização da água em valores de X_e acima de 0,050 kg·kg⁻¹ (b.s).

Na Figura 4.2, é observada uma interseção entre os valores do Q_{st} nas temperaturas máxima e mínima, no conteúdo de umidade de 0,021 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (b.s.). Isto pode ser explicado quantitativamente considerando que a baixos conteúdos de umidade e altas temperaturas, a sorção ocorre nos sítios mais disponíveis, sendo estes os de maior interação energética.

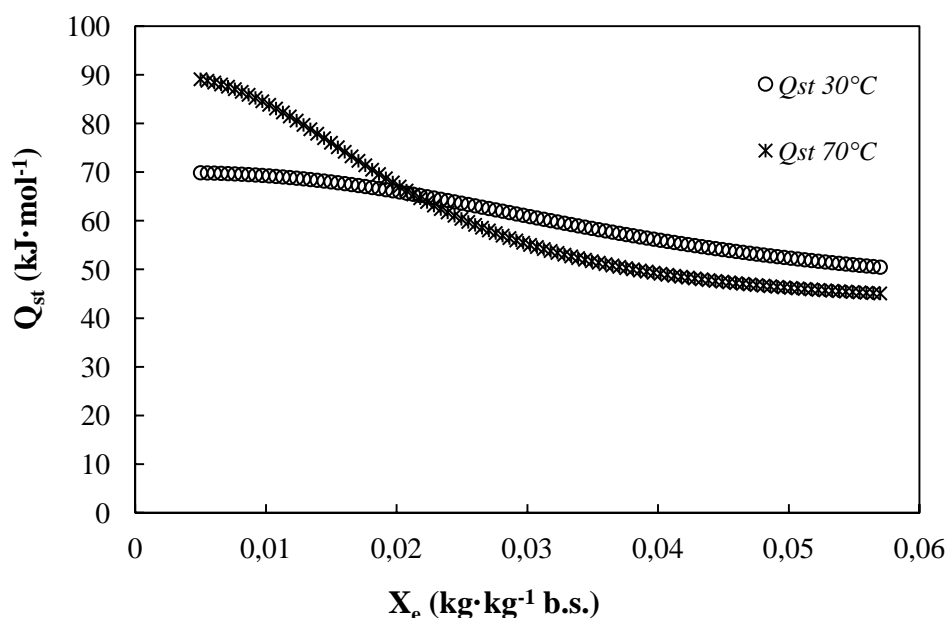


Figura 4.2. Calor isostérico de sorção da água de sementes de laranja em função do conteúdo de umidade.

Os valores iniciais do calor isostérico de sorção na temperatura de 70 °C podem ser o resultado da quimisorção dos grupos polares e o alto fluxo de evaporação da água causado pela reação dos componentes lipídeos e aromáticos das sementes de laranja.

Youssef et al. (2004) descreve a quimissorção como a adsorção química onde são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre

estes. A adsorção química somente acontece em uma única camada (monocamada) e é praticamente irreversível, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF et al., 2004)

Segundo Kartika et al. (2012) a deterioração dos óleos de sementes podem ocorrer via oxidativa ou hidrolítica, resultando na produção de AGL. Os lipídeos em sementes são facilmente quebrados por lipases em AGL e glicerol durante a estocagem, particularmente quando a temperatura é elevada. No ponto de interseção a temperatura de 70 °C acelera o processo de desorção devido a atividade lipolítica das moléculas e, como é visto, valores acima de 0,021 kg.kg⁻¹ (b.s.) são muito próximos um do outro, demonstrando que o processo de desorção para sementes de laranja é influenciado pela composição e temperatura.

A Figura 4.3. mostra a evolução da entropia diferencial em função do conteúdo de umidade nas temperaturas de 30 e 70 °C. A entropia diferencial representa a soma algébrica da entropia integral em um nível de hidratação particular, além da mudança da ordem ou desordem quando novas moléculas de água são absorvidas pelo sistema no mesmo nível de hidratação.

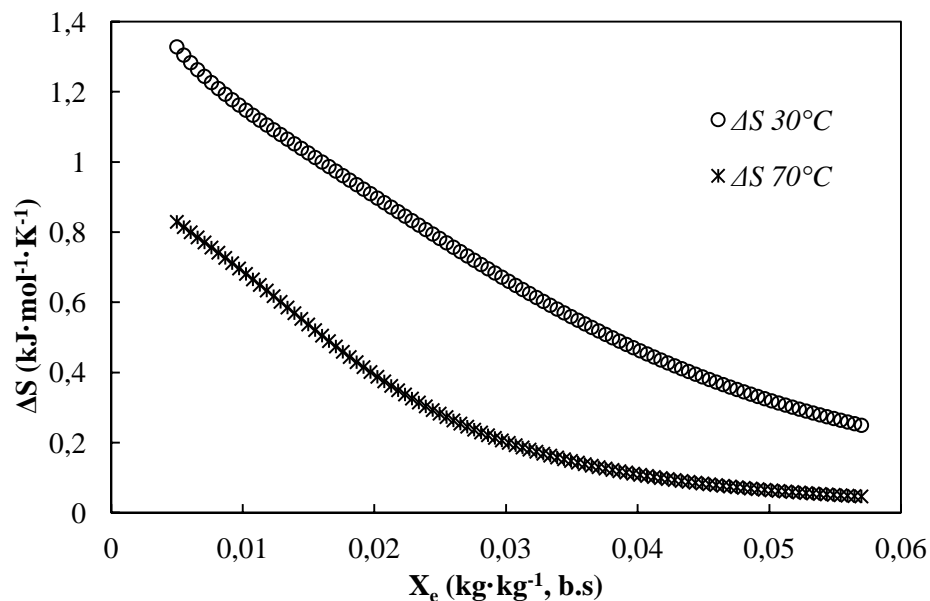


Figura 4.3. Entropia diferencial de sorção da água em função do conteúdo de umidade.

Neste estudo, os valores da ΔS variam de 1,327 a 0,249 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e, 0,829 a 0,046 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) nas temperaturas de 30 e 70 °C, respectivamente. Estes valores correspondem à entropia diferencial máxima e mínima, onde é possível observar mudanças na ordem de dessorção das moléculas de água nas sementes de laranja quando o conteúdo de umidade incrementa. De acordo com Chinachoti (1998), as isotermas de sorção são suspeitas de afetar as propriedades das sementes devido ao fato da água atuar como solvente dando mobilidade aos componentes químicos das sementes por dissolução. Isto irá explicar o aumento da taxa de reação química, que é acelerado pela temperatura, umidade relativa e o teor de umidade inicial das sementes. Como as isotermas de dessorção aceleram as reações a formação de AGL, que são ácidos carboxílicos libertados a partir de triglicerídeos através da ação

das lipases, hidrólise ou pela oxidação, podem ser favorecidas. O risco de oxidação deve ser estudado para as sementes de laranja como uma função do conteúdo de ácidos graxos saturados e insaturados, que são especialmente sensíveis.

Para confirmar a relação entalpia-entropia a Figura 4.4. mostra os valores da energia livre de Gibbs (ΔG $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nas temperaturas de 30 e 70 °C.

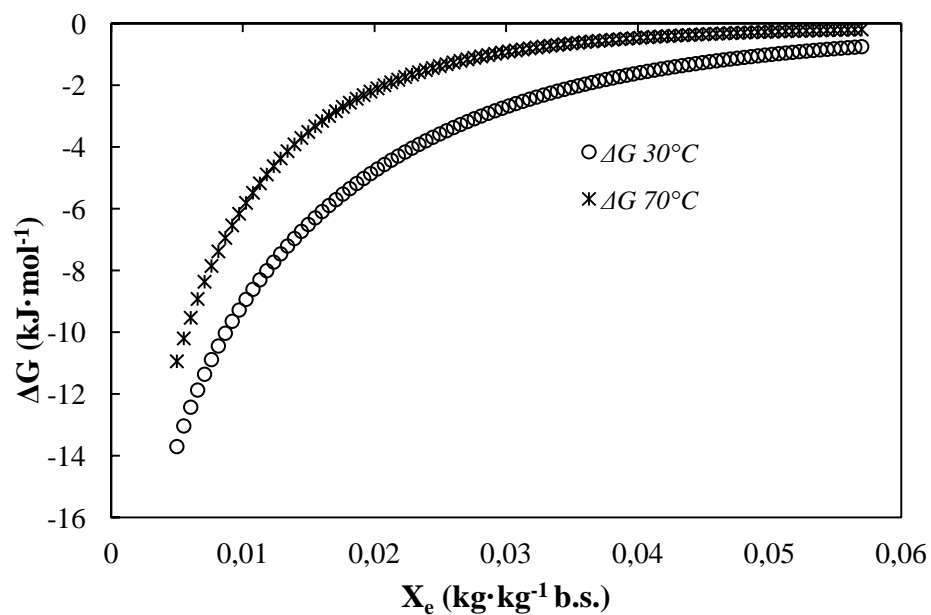


Figura 4.4. Energia livre de Gibbs como uma função do conteúdo de umidade.

Os valores da ΔG variam de -13,701 a -0,747 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e, -10,939 a -0,188 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nas temperaturas de 30 e 70 °C respectivamente. Esses valores são muito próximos para as sementes de laranja, indicando que a sorção da água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$). Por outra parte, os valores mostram que as reações ocorrem na

microestrutura do produto onde são estáveis na faixa de temperatura de 30 a 70 °C. Em termos gerais, as Figuras 4.2 e 4.3 mostram uma forte interação ou ligação intramolecular (relacionado à entalpia), que conduzirá a uma maior redução dos graus de liberdade no sistema e, conseqüentemente, a uma maior ordem neste (relacionado à entalpia).

A entalpia diferencial é utilizada para projetar secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura modo a secar o material em baixos níveis de teor de água. A entropia diferencial relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico e sendo usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA et al., 2002). Essa relação pode permitir a aplicação da teoria da compensação entalpia-entropia na polpa e nos resíduos de laranja sendo que a taxa de reação deve ser semelhante para todas as reações envolvidas nas temperaturas avaliadas (VILLA-VÉLEZ et al., 2012).

A existência da teoria da compensação implica que apenas um mecanismo de reação é seguido por todos os membros da série de reação e, portanto, uma avaliação confiável da relação isocinética ajuda elucidar os mecanismos de reação. A temperatura isocinética, tem um importante significado físico, uma vez que representa a temperatura na qual todas as reações ocorrem numa mesma taxa (AVIARA et al., 2002; GARCÍA-PÉREZ et al., 2008).

4.4. Curvas de secagem para semente de laranja

Foram realizados os experimentos nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, com uma variação de temperatura de aproximadamente 2 °C, e velocidades de ar de 2,0 e 3,0 m·s⁻¹, com uma variação de velocidade de, aproximadamente, 0,2 m·s⁻¹. Os resultados obtidos das curvas de secagem são representados graficamente nas Figuras 4.5, onde é ilustrada a umidade (X) (kg·kg⁻¹ b.s.) ao longo do tempo para cada temperatura e velocidade de secagem.

Para uma velocidade de ar de 2,0 m·s⁻¹ (Figura 4.5 a), observa-se que a secagem a temperatura de 30 °C foi a que apresentou maior tempo (9 h) para estabilização do peso, comparando-se com as demais temperaturas, nas quais o tempo de secagem para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C foi de 8,0; 7,0; 6,5 e 6,0 horas, respectivamente. A secagem, em todas as temperaturas, apresentaram o mesmo comportamento, indicando que a maior quantidade de água evaporada do produto acontece nos tempos de 0 a 1,5 horas, após este período observa-se um comportamento linear.

A Figura 4.5 b, para velocidade do ar de 3,0 m·s⁻¹, é similar à curva de secagem na velocidade de 2,0 m·s⁻¹, apresentando tempos de secagem maiores para as menores temperaturas variando de 9,0 horas para a temperatura de 30 °C até 6,0 horas para a secagem à temperatura de 70 °C. Observando-se que a velocidade de ar não influencia no

processo. Na velocidade de $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a maior quantidade de água evaporada se deu nas primeiras 1,5 horas.

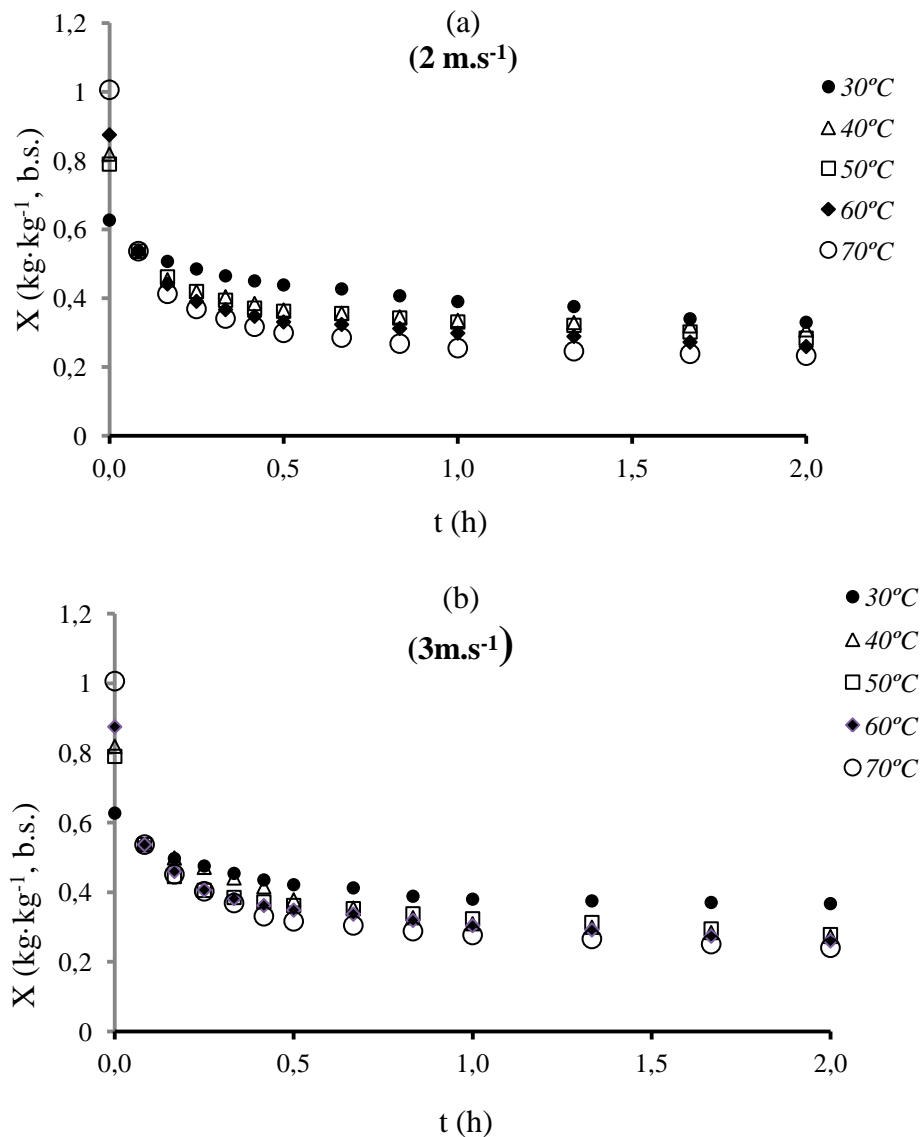


Figura 4.5. Curvas de secagem para semente de laranja às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, e velocidades de ar de (a) 2,0 e (b) 3,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para o processo de secagem, nas duas velocidades ($2,0$ e $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), às cinco temperaturas (30, 40, 50, 60 e 70 °C), observou-se que em temperaturas altas, o tempo de secagem é menor, e a velocidade do

ar de secagem não é representativa. Mujumdar (2006) classifica o processo como adiabático, já que toda a energia aplicada, pela convecção do ar para o produto, chega até a superfície da semente e evapora a água contida em seu interior. À medida que a temperatura de secagem aumenta, maiores são os mecanismos difusivos atuando no interior da semente, obtendo-se maior quantidade de sítios ativos na superfície de evaporação, sendo notável a diminuição do tempo de secagem nas temperaturas de 60 e 70 °C.

A partir das curvas de secagem verifica-se que o processo se comportou de maneira semelhante, uniforme e contínua, nas duas condições de velocidade de ar, havendo de um modo geral diferença, apenas nos tempos de secagem.

4.5. Taxa de secagem

Nos experimentos de secagem para sementes de laranja, a velocidade de 2,0 e 3,0 m·s⁻¹, e temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C nota-se a existência de um período de taxa decrescente. A Figura 4.6 representa a taxa de secagem decrescente em função da umidade da amostra. Observa-se que todas as curvas ilustradas nas Figuras 4.6 denotam o período de baixa velocidade ou taxa decrescente. Segundo Barbosa-Cánovas, et al. (2007) o fenômeno difusivo é predominante neste período, e a temperatura torna-se fundamental para que água contida no interior do alimento seja transferido para o ambiente. O período

de taxa decrescente se inicia quando a migração interna de umidade passa a controlar o processo (HALL, 1980; NICOLETI, 2001).

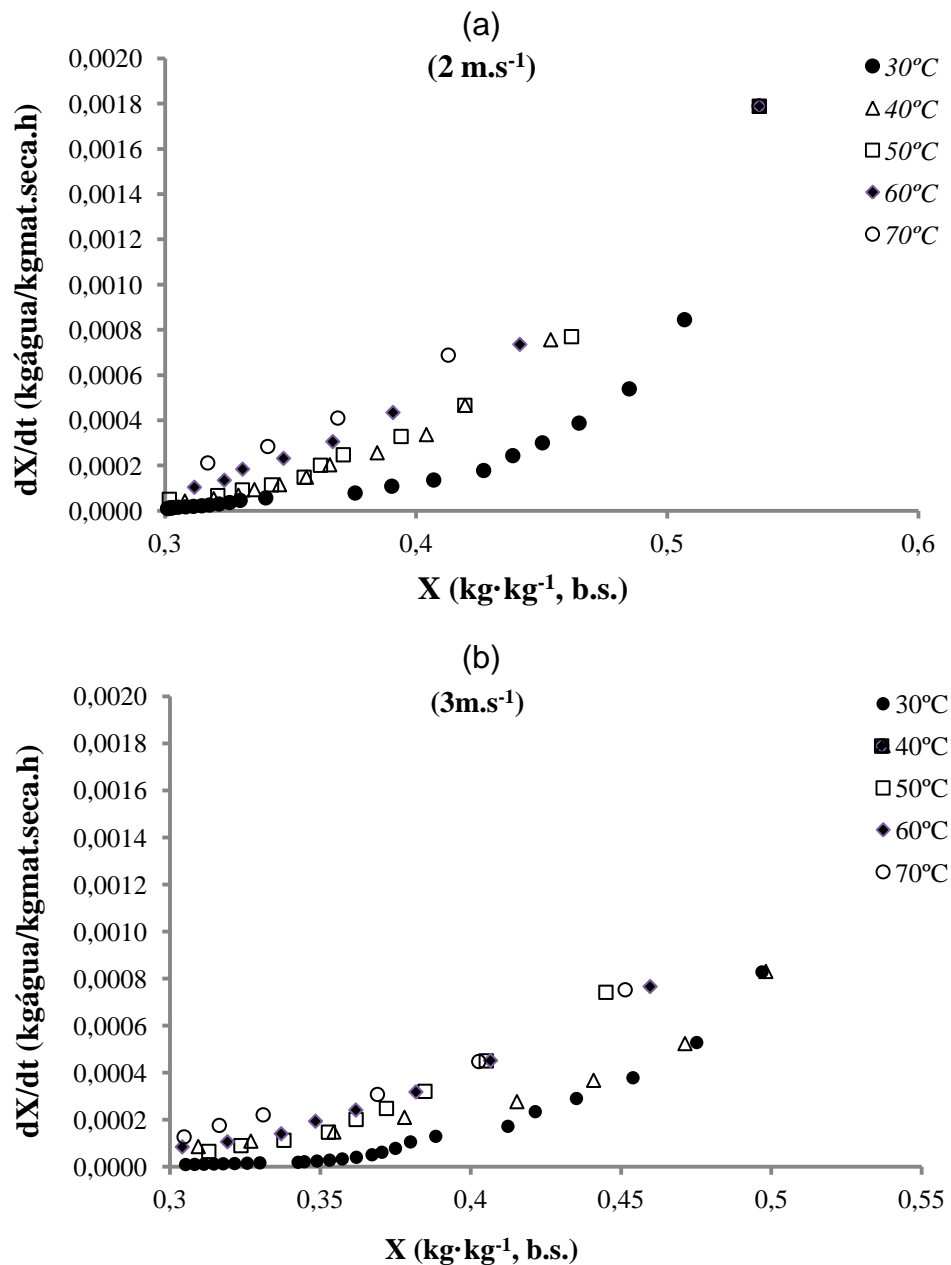


Figura 4.6. Taxa de secagem para semente de laranja nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, e velocidades de ar de (a) 2,0 e (b) 3,0 m.s⁻¹.

Este período ocorre devido ao alto teor de umidade inicial da semente, o qual favorece o crescimento de microrganismos, aumentando

a velocidade de desnaturação. Keey (1975) explica a ausência da taxa constante devido à natureza da umidade que, mesmo tendo umidade superficial livre, a água encontra-se em forma de suspensão de células e de solução (açúcares e outras moléculas), isto é, ligada a outras substâncias.

A taxa de secagem decrescente apresentou um comportamento análogo, nas diferentes condições de secagem.

4.6. Modelagem de curvas de secagem

Na modelagem das curvas de secagem para sementes de laranja, foram empregados os modelos empíricos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e o modelo teórico difusivo (derivado da solução analítica da segunda lei de Fick). Com a finalidade de obter avaliações corretas das curvas de secagem com os modelos descritos, foram empregados dados experimentais que foram determinados nas condições iniciais da secagem (umidade inicial e diâmetro equivalente das sementes), e no final da secagem (umidade relativa do ar na saída da cabine de secagem), sendo fatores importantes na determinação dos parâmetros para cada modelo. A umidade de equilíbrio (X_e) foi calculada segundo a metodologia explicada no item 3.5.4. O diâmetro equivalente (D_e) foi empregado no modelo difusivo, que é a média de quinze valores tomados aleatoriamente, e obtido no início da secagem de cada experimento. A umidade inicial (X_i) foi calculada com a umidade inicial da semente (determinada por estufa a

vácuo), multiplicando este valor pelo obtido do primeiro dado das curvas de secagem. Todos os valores para cada temperatura e velocidade de ar, encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Dados experimentais empregados na modelagem das curvas de secagem para sementes de laranja, às temperaturas de 30 a 70 °C e velocidades de ar de 2,0 e 3,0 m·s⁻¹.

Velocidade do ar (m.s ⁻¹)	T (°C)	UR	$a_w (x10^{-1})$	$X_e (x10^{-1})$	X_i	$d_e(x10^{-3})$	W
2,0	30	39,8	3,98	11,97	48,46	0,81	44,25
	40	29,1	2,91	7,31	47,88		42,34
	50	20,5	2,05	4,78	48,19		44,12
	60	15,7	1,57	3,43	48,14		43,98
	70	4,4	0,44	1,69	48,19		44,59
3,0	30	46,7	4,67	13,30	48,46	0,81	44,25
	40	29,1	2,91	7,31	51,69		47,61
	50	20,5	2,05	4,78	51,69		47,79
	60	15,7	1,57	3,43	51,66		46,87
	70	4,4	0,44	1,69	51,89		45,92

UR: umidade relativa (%), d_e : Diâmetro equivalente da semente de laranja (m), W : umidade inicial da amostra em cada experimento (kg·kg⁻¹, b.s.), X_e : umidade de equilíbrio (kg·kg⁻¹, b.s.), X_i : umidade inicial de secagem (kg·kg⁻¹, b.s.).

As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram os parâmetros obtidos na modelagem das curvas de secagem para sementes de laranja e sua avaliação estatística, às temperaturas e velocidades de ar de estudo, respectivamente. Na avaliação estatística foram encontrados para o modelo de Peleg valores de $R^2 \geq 0,933$, o que é devido à linearidade do conteúdo de equilíbrio, que restringe de alguma forma o comportamento dos resultados na modelagem.

Tabela 4.7. Parâmetros estimados dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo.

Velocidade do ar (m·s ⁻¹)	T (°C)	Peleg		Henderson-Pabis		Lewis	Page		Difusivo
		k ₁ (x 10 ²)	k ₂ (x 10 ⁻¹)	a (x 10 ⁻¹)	K (x 10 ⁻³)	k (x 10 ⁻³)	k (x 10 ⁻²)	N (x 10 ⁻¹)	D _{ep} (x 10 ⁻¹⁰)
2,0	30	2,591	-0,969	9,532	1,104	1,765	1,538	5,143	0,606
	40	0,769	-1,005	8,837	0,757	2,067	6,331	2,569	1,088
	50	0,810	-0,901	8,812	0,947	2,278	5,565	3,035	1,246
	60	0,629	-0,843	8,592	0,934	2,527	8,033	2,489	1,540
	70	0,448	-0,797	8,265	0,013	2,789	10,096	2,206	1,91
3,0	30	1,787	-1,483	9,395	0,568	1,265	3,270	2,937	3,921
	40	2,864	-0,916	9,810	1,308	1,468	1,464	5,201	6,676
	50	2,998	-0,917	9,489	1,005	1,611	1,755	4,781	5,310
	60	2,214	-0,924	9,411	1,075	1,796	2,270	4,435	7,610
	70	1,499	-0,958	9,155	0,016	1,931	4,030	3,359	9,01

k₁ e k₂: constantes do modelo de Peleg (s⁻¹), a e k: constantes do modelo de Henderson-Pabis (adimensional, s⁻¹, respectivamente), k: constante do modelo de Lewis (s⁻¹), k e n: constantes do modelo de Page (s⁻¹, adimensional, respectivamente) e D_{ep}: difusividade efetiva (m²·s⁻¹).

Tabela 4.8. Avaliação estatística dos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo.

Vel. ar (m·s ⁻¹)	T (°C)	Peleg		Henderson-Pabis		Lewis		Page		Difusivo	
		R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE	R ²	RMSE
2,0	30	0,993	0,536	0,831	3,314	0,842	5,741	0,963	1,402	0,821	6,611
	40	0,989	0,948	0,672	3,657	0,693	11,338	0,981	1,054	0,675	3,649
	50	0,979	1,337	0,747	3,533	0,767	10,619	0,987	0,751	0,750	3,816
	60	0,992	0,961	0,655	4,331	0,682	13,013	0,979	1,030	0,663	4,263
	70	0,997	0,532	0,520	5,659	0,555	15,835	0,956	2,083	0,536	5,880
3,0	30	0,992	0,450	0,651	3,270	0,664	6,584	0,933	1,462	0,647	4,154
	40	0,967	3,564	0,742	6,189	0,745	6,214	0,912	4,674	0,729	9,492
	50	0,933	1,443	0,740	3,662	0,749	6,015	0,946	1,703	0,732	7,221
	60	0,961	1,351	0,707	4,736	0,719	7,118	0,944	2,515	0,700	7,257
	70	0,973	1,944	0,628	5,869	0,646	8,618	0,945	3,264	0,625	6,859

Os modelos de Peleg e Page foram os que apresentaram maiores valores de R^2 , que variou de 0,963 a 0,987 para a velocidade de $2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, e 0,946 a 0,912 para a velocidade de $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, para o modelo de Page e 0,979 a 0,997 e 0,933 a 0,992, nas velocidades de $2,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, para o modelo de Peleg. Ambos os modelos produziram altos valores estatísticos de R^2 e baixos valores para RMSE, sendo esses parâmetros utilizados para avaliar o adequamento do modelo aplicado. O modelo de Peleg (1988) pode ser empregado tanto para o processo de absorção ou adsorção como para o de desorção, devido a isso esse modelo é bastante aplicado na modelagem de secagem e reidratação de alimentos (BOTELHO, 2009).

Dentre os modelos estudados, o modelo de Peleg foi selecionado para representar o fenômeno de secagem das sementes de laranja devido a sua simplicidade de aplicação e por ser, tradicionalmente, recomendado e aplicado para prever o fenômeno de secagem de diversos produtos agrícolas. Segundo Turhan et al. (2002) a constante k_1 do modelo de Peleg está relacionada com a transferência de massa. Quanto menor o valor de k_1 , maior é a absorção de água inicial. Para Khazaei e Daneshmandi (2007) a constante k_1 do modelo de Peleg é uma constante relacionada com a taxa de transferência de massa, por exemplo, valores baixos de k_1 , indicam que maior é a velocidade inicial de secagem, na Tabela 4.7 é possível verificar que essa constante tende a diminuir com a elevação da temperatura do ar de secagem, embora tenha

vido maior na temperatura de 50 °C em relação à de 40 °C, para as duas velocidades analisadas e maior para a temperatura de 30 °C para a velocidade de 2,0 m·s⁻¹. Sanquetta (2012) também relata que k_2 está relacionada com a capacidade de absorção ou desorção da água no produto.

A secagem da maioria dos produtos agrícolas ocorre durante o período decrescente e a transferência de água durante a secagem é controlada pela difusão interna. A segunda lei de Fick da difusão é amplamente utilizada para descrever o processo de secagem durante esse período (ROBERTS et al., 2008). De acordo com Goneli et al. (2010), o aumento da temperatura de secagem causa a diminuição da viscosidade da água e, sendo essa viscosidade uma medida de resistência do fluido ao escoamento, essa diminuição pode causar alterações na difusão da água dentro do grão favorecendo a movimentação desse fluido no produto. Neste estudo verificou-se que houve aumento no coeficiente de difusão, exceto para as temperaturas de 40 e 50 °C à 3,0 m·s⁻¹ onde a temperatura de 40 °C apresentou maior coeficiente de difusão que à 50 °C, sendo os valores de $6,68 \times 10^{-11}$ e $5,31 \times 10^{-11}$ (m²·s⁻¹), respectivamente.

O modelo difusivo pode ser aplicado para a secagem de sementes de laranja, porém é necessário uma melhor aplicação dos recursos para esse modelo, pois com a utilização da série de dados é difícil prever

com precisão a aplicação desse modelo na secagem de sementes de laranja.

O modelo mais utilizado para a modelagem da cinética de secagem para sementes e grãos é o modelo de Page, porém para a semente de laranja, nas condições analisadas o modelo mais adequado foi o proposto por Peleg. Em geral, o modelo de Peleg, empregados na análise das curvas de secagem de sementes de laranja, foi o que melhor representou o efeito da temperatura no incremento da evaporação de água, obtendo os melhores resultados na avaliação estatística.

As Figuras 4.7 a 4.11 mostram graficamente a modelagem das curvas de secagem, empregando os modelos descritos anteriormente.

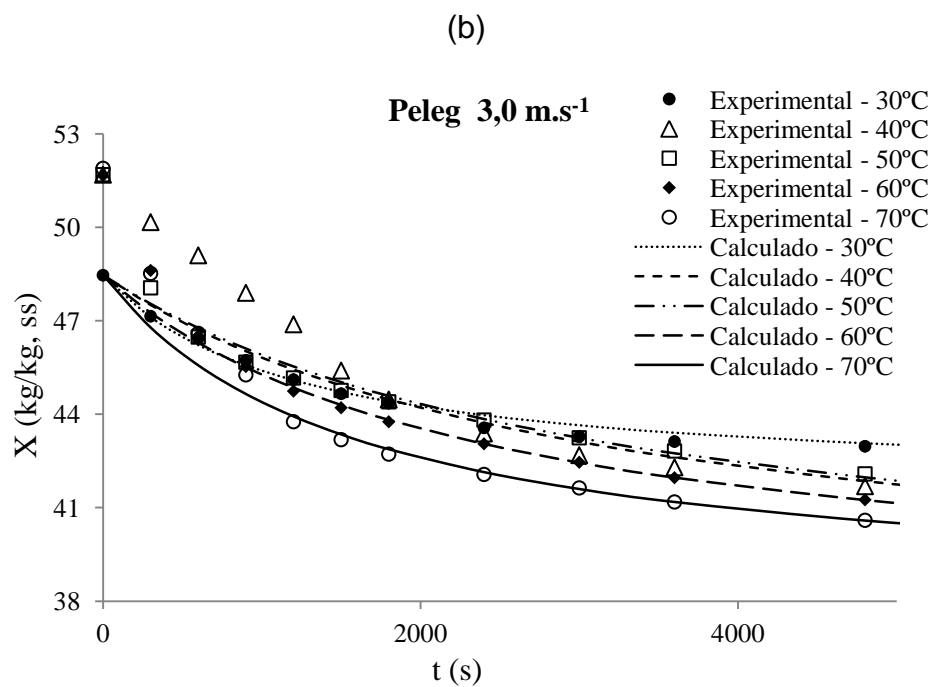
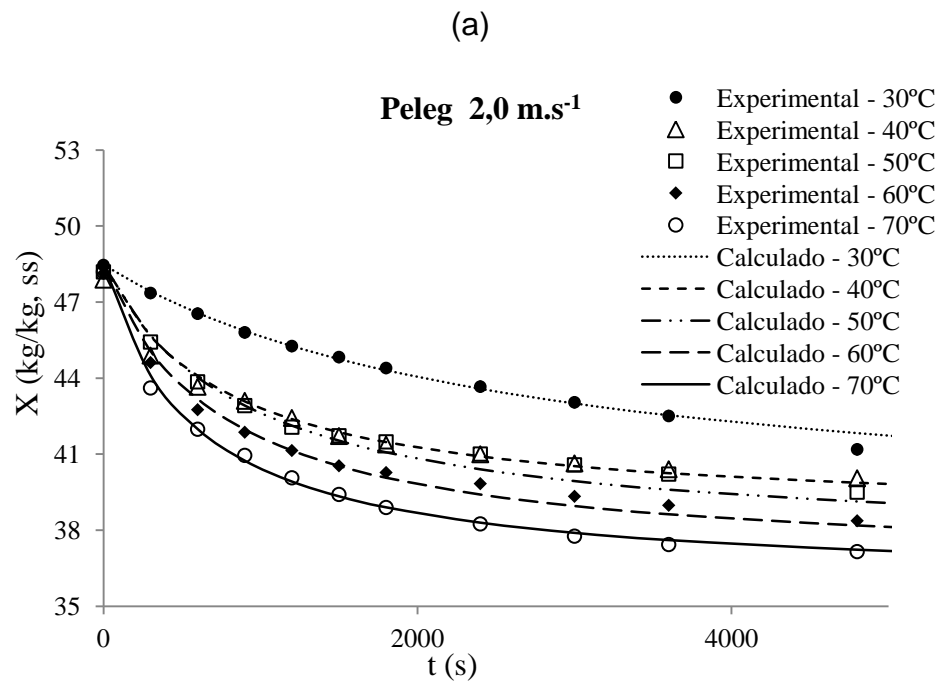


Figura 4.7. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Peleg, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m.s⁻¹.

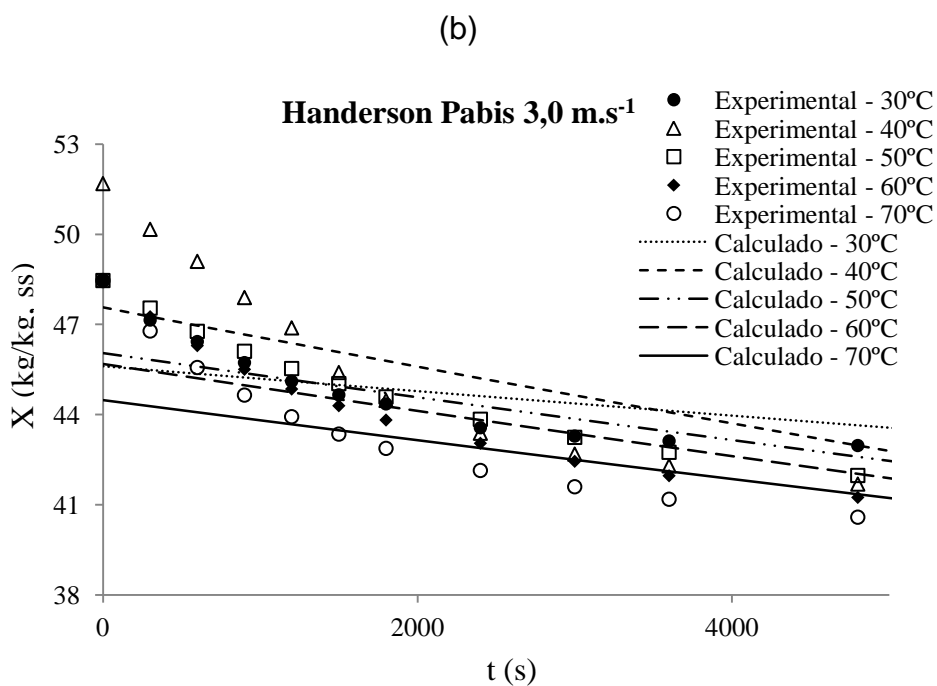
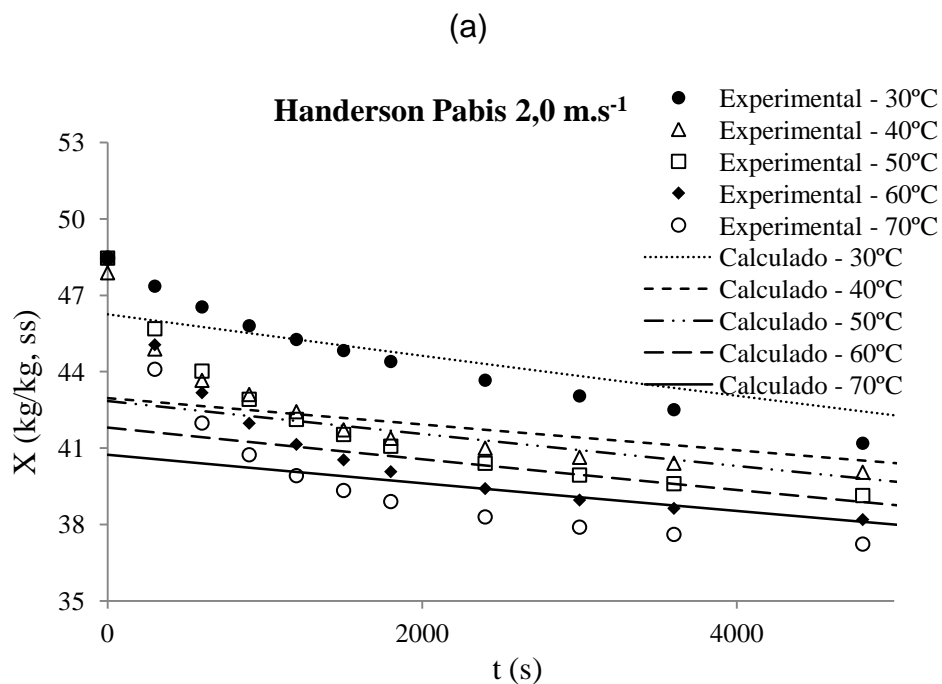


Figura 4.8. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Handerson-Pabis, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m.s⁻¹.

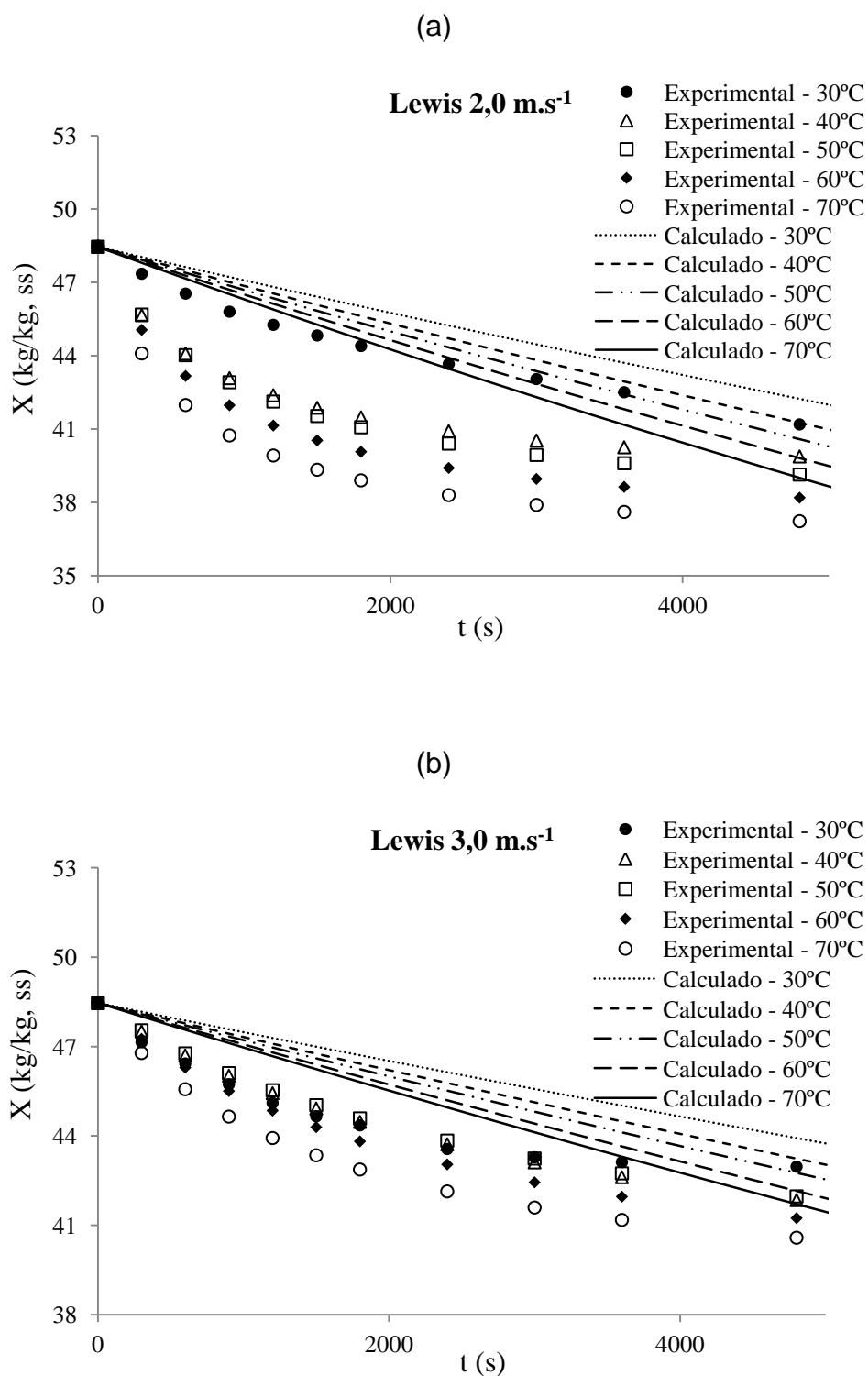


Figura 4.9. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Lewis, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m.s⁻¹.

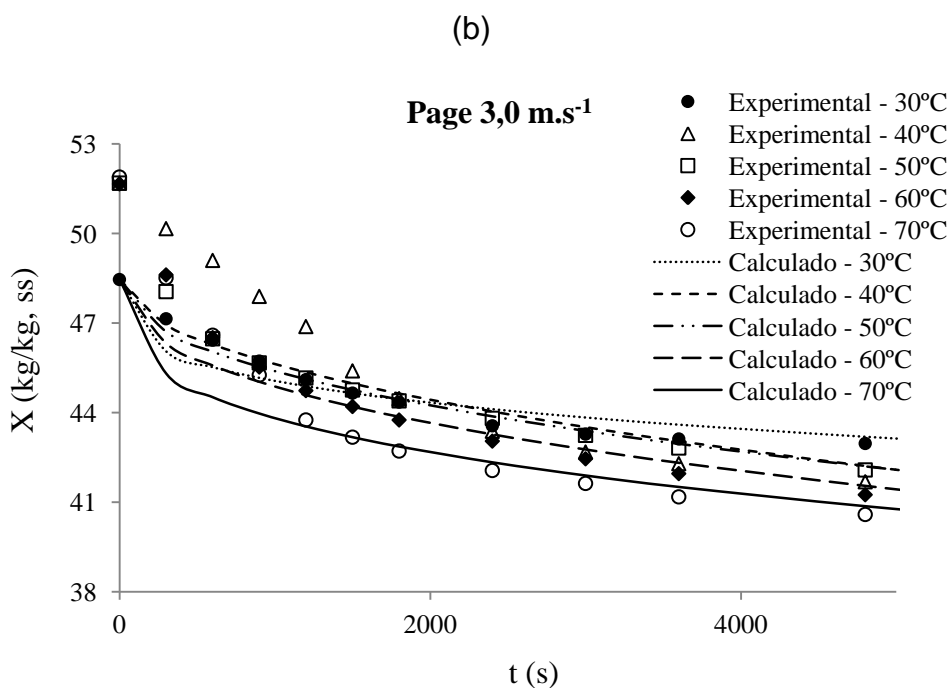
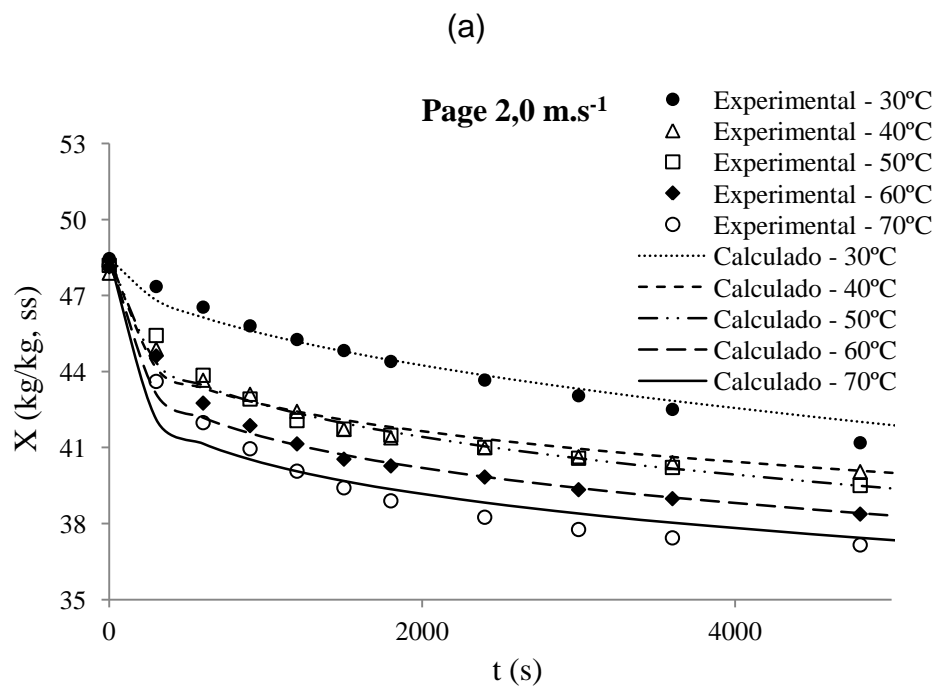


Figura 4.10. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo de Page, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m.s⁻¹.

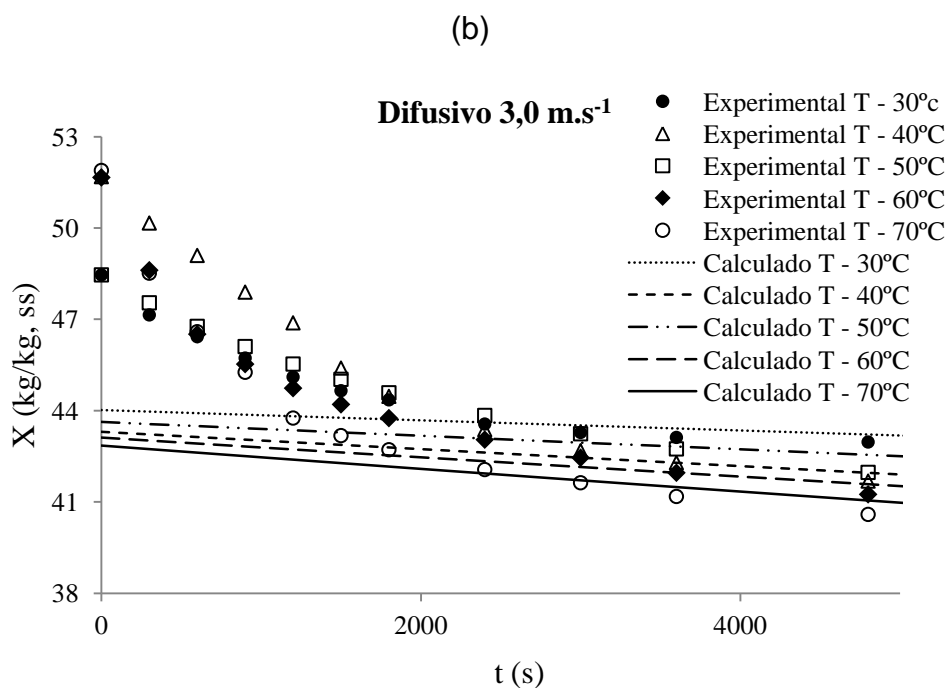
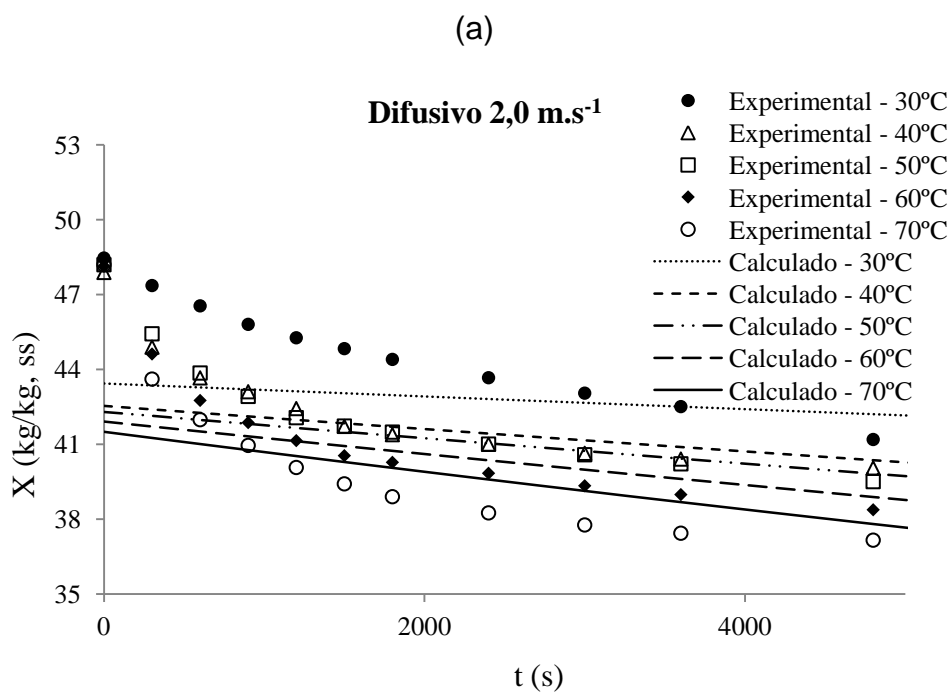


Figura 4.11. Modelagem das curvas de secagem para semente de laranja empregando o modelo Difusivo, às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e velocidades de ar de (a) 2,0 (b) 3,0 m.s⁻¹.

4.7. Características físico-químicas do óleo

As características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de laranja nas diferentes temperaturas estão apresentadas na Tabela 4.9. A extração por prensagem a frio teve rendimento de 17,14%.

Tabela 4.9. Características físico-químicas dos óleos extraídos das sementes de laranja

t	T	AGL	IA	IP	DC	IpA	VT
9	30	0,180 ^b	0,358 ^b	1,047 ^b	0,553 ^a	0,655 ^a	2,748 ^a
7	50	0,200 ^a	0,398 ^a	1,280 ^a	0,254 ^c	0,114 ^b	2,647 ^a
6	70	0,183 ^{ab}	0,365 ^{ab}	0,890 ^c	0,283 ^b	0,027 ^b	1,802 ^b

Valores médios seguidos pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

t: tempo (h); T: temperatura ($^{\circ}\text{C}$); AGL: ácidos graxos livres (%); IA: índice de acidez (%); IP: índice de peróxidos (meq.kg^{-1}); DC: dienos conjugados (%); IpA; índice de *p*-Anisidina; VT: valor totox (meq.kg^{-1}).

Segundo o Codex Alimentarium Commission (2008), níveis de acidez abaixo de $4,0 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ são adotados como parâmetro de qualidade para óleos brutos. A porcentagem de AGL está relacionada com o desenvolvimento de reações hidrolíticas no óleo. Este método determina os AGL existentes na amostra, expressa como ácido oleico. Para todas as temperaturas estudadas os valores de AGL foram próximos à 0,20% similares aos valores encontrados por Reda et al. (2005) em óleos de sementes de citros que foram menores que 1,0%. Yu et al. (2006) encontraram para o IA em óleo de sementes de laranja valores entre 0,21 e 1,51%, Anwar e Bhangar (2003) em estudos com o óleo das sementes de acácia-branca (*Moringa oleifera*) verificaram IA de 0,40%,

próximo ao verificado para sementes de laranja neste estudo de 0,358, 0,365 e 0,398% para as temperaturas de 30, 50 e 70 °C. Não foram observadas diferenças significativas entre as temperaturas de 30 e 70 °C, e entre 50 e 70 °C, diferindo apenas as temperaturas de 30 e 50 °C, porém essa diferença não provocou danos aos óleos, visto que todos apresentaram valores abaixo do estipulado pelo Codex Alimentarium Commission (2008).

O IP determina todas as substâncias que oxidam KI e é expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de óleo. Os peróxidos são compostos tóxicos resultantes da oxidação de gorduras, são precursores dos compostos finais de degradação (aldeídos, cetonas, alcoóis), possibilitando que se observe o grau em que o processo de degradação lipídica está ocorrendo. A elevação do IP demonstra o aumento da oxidação térmica e lipídica, formando hidroperóxidos que podem comprometer o aroma, cor e sabor dos óleos, culminando no processo de rancificação do óleo (MORETTO; FETT, 1986).

Pelo Codex Alimentarium Commission (2008), o IP não pode ser superior a 10 meq.kg^{-1} para óleos e gorduras refinadas (CODEX, 2008). Para sementes de laranja o IP é de 1,05, 1,27 e $0,89 \text{ meq.kg}^{-1}$ para 30, 50 e 70 °C respectivamente, esses valores mostram que o óleo de laranja não apresentaram oxidação devido à temperatura de secagem, mesmo apresentado diferença estatística entre eles. Os resultados apresentados neste estudo são similares aos encontrados por Reda et al. (2005) para

os óleos de sementes de limão rosa e siciliano de 1,94 e 1,90 meq.kg⁻¹ respectivamente, e por Chinazzo (2010) de 1,47 meq.kg⁻¹ para o óleo de semente de uva. Valores similares também são apresentados por Anwar et al. (2008) para sementes de quatro espécies de citros com IP de 1,6 a 2,4 meq.kg⁻¹. Para o óleo de girassol, o IP encontrado por Angelo e Jorge (2008) foi de 0,62 meq.kg⁻¹. O IP e AGL são os principais parâmetros que refletem a qualidade de um óleo.

O método que determina DC presentes na matéria graxa é expresso como porcentagens de ácidos dienóicos conjugados. Neste estudo, os valores encontrados para as temperaturas de 30, 50 e 70 °C foram respectivamente 0,55%, 0,25% e 0,28%, diferindo entre si na análise estatística. O maior índice de DC para a temperatura de 30°C pode ser explicado pelo maior tempo de exposição à essa temperatura para obtenção de sementes secas com teor de umidade inferior à 10%. Os resultados obtidos neste estudo estão próximos aos encontrados por Angelo e Jorge (2008) para o óleo de girassol que foi de 0,32%. Para o óleo de soja, Jorge e Janieri (2005) encontraram 0,42% e 0,60%, Martínéz et al. (2013) encontraram para o óleo de noz 1,18% de DC.

O método para determinação do IpA é usado para determinar a quantidade de aldeídos nos óleos e gorduras. Os valores encontrados para os óleos de sementes de laranja foram baixos, apresentando-se mais altos para as menores temperaturas, cujos resultados foram 0,65, 0,11 e 0,03, para 30, 50 e 70 °C, respectivamente. Os resultados diferem

significativamente entre a temperatura de 30° C em relação às temperaturas de 50 e 70 °C, como mostra a Tabela 4.9. Ramadam e Mörsel (2004) estudaram a estabilidade dos óleos de sementes de coentro, cominho preto e de níger, em 21 dias de armazenamento em temperatura ambiente, e no início do experimento todos os óleos apresentaram valores próximos a zero para o IpA, Anwar e Bhangar (2003) em estudos com o óleo das sementes de acácia-branca (*Moringa oleifera*) verificaram IpA baixos com valor de 1,30, demonstrando elevada resistência a oxidação. Muuse et al. (1992) avaliaram o IpA em sementes de oleaginosas e verificaram para *Crambe abyssinica*, *Eruca sativa*, *Limnanthes Alba* e *Euphorbia lagascae*, respectivamente, 3,6, 1,6, 1,6 e 0,3, (os valores do IpA são adimensionais).

O valor total de oxidação (valor totox) para os óleos extraídos às temperaturas de 30, 50 e 70 °C são respectivamente 2,75; 2,65 e 1,80, expressos em meq.kg⁻¹. Isto pode ser explicado pelo tempo de exposição das sementes à temperatura de secagem, os compostos secundários de oxidação são formados após longos períodos de estocagem. Para essa análise houve diferença significativa entre as temperaturas de 30 e 50 °C comparando - se à temperatura de 70 °C. Este método é normalizado pela IUPAC que estabelece que um bom óleo deve apresentar um IpA inferior a 10. O valor do IpA encontra-se associado ao valor do IP, traduzindo o chamado Valor Totox (Valor Total de Oxidação).

5. CONCLUSÃO

Com as análises da composição centesimal das sementes de laranja, pode-se destacar sua utilização como fonte de lipídeos, sendo uma alternativa para o aproveitamento comercial desse resíduo. Além de apresentarem também elevado conteúdo de proteínas, carboidratos e fibras, podendo ser empregadas para alimentação humana e animal.

O comportamento cinético de secagem das sementes de laranja, para as duas velocidades estudadas, foi caracterizado por ocorrer nos períodos de taxa decrescente, de modo que as resistências internas, devido à estrutura rígida da semente, governam o fenômeno de transferência de massa. Por esse motivo também não foi observado variação no tamanho de partícula.

Foram determinadas as isotermas de sorção para a semente de laranja às temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, para uma faixa de valores de atividade de água e conteúdo de umidade específica. O modelo de Oswin foi o que melhor representou adequadamente os dados de isotermas desorção para as sementes de laranja nas temperaturas de estudo. O modelo de Oswin foi empregado para determinar a primeira derivada parcial analítica da atividade de água com respeito à temperatura através da equação de Clausius-Clapeyron, com a finalidade de determinar o calor isostérico de sorção da água das sementes de laranja. Por outra parte, os valores de ΔS e ΔG podem ser calculados

diretamente na faixa de conteúdo de umidade das isotermas de desorção. Pela análise do mecanismo entalpia-entropia podem-se sugerir para futuras pesquisas, estudos sobre a influência do conteúdo de ácido graxos nas isotermas de sorção de sementes de laranja. Finalmente, o valor de ΔG encontrado indica que o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico.

Dos cinco modelos empregados na avaliação das curvas de secagem para a semente de laranja o modelo de Peleg foi o que mais se ajustou, descrevem o comportamento linear das constantes com o aumento da temperatura, permitindo possíveis cálculos termodinâmicos como, por exemplo, energia de ativação.

A extração por prensagem apresenta baixo rendimento de óleo, porém é utilizada para evitar a interferência de outros métodos de extração na qualificação dos resultados. As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos foram compatíveis com a de óleos convencionais e de boa qualidade, podendo ser aplicado para a alimentação. As análises demonstraram que as diferenças nas temperaturas de secagem não causaram danos na qualidade dos óleos das sementes de laranja, dessa forma conclui-se que temperaturas de até 70 °C são apropriadas para secagem das sementes, pois, reduzem o tempo de secagem e não interferem na qualidade final do óleo extraído.

6. SUGESTÃO

A utilização de sementes de laranja como fonte para obtenção de óleo é viável pela quantidade de óleo presente e pela composição deste óleo. Porém, para a produção industrial deste óleo é necessário que se faça um estudo para otimização do processo de separação da semente dos demais resíduos da laranja, pois o método utilizado neste projeto depende de muito tempo e mão de obra.

A utilização de equipamentos que minimizem o tempo de obtenção dos resultados, para o processo de secagem e isoterma de sorção, pode ser utilizada como uma forma de reduzir os erros causados pelo analista e equipamentos.

A utilização de outros métodos de extração deve ser avaliada a fim de aumentar o rendimento na obtenção do óleo de sementes de laranja, visto que a temperatura de secagem não influencia na qualidade final do óleo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULKARIM, S. M., LONG, K., LAI, O. M., MUHAMMAD, S. K. S., GHAZALI, H. M., Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. **Food Chemistry**, Inglaterra, v. 105, p. 1382-1389, 2007.

AFONSO JÚNIOR, P. C., CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 3, p. 349-53, 1999.

AJEWOLE, K., ADEYEYE, A. Characterisation of Nigerian citrus. **Food Chemistry**, Inglaterra, v. 47, p. 77-78, 1993.

AL-MUHTASEB, A. H., McMINN, W. A. M., MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Rugby, v. 80, n. 2, p. 118-128, 2002.

ALEXANDRINO, A. M., FARIA, H. G., SOUZA, C. G. M., PERALTA, R. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS, 2009.

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (ASAE). **Psychrometric data D271.2 DEC99**. 1999. 2 p.

ANGELO, P. M., JORGE, N. Avaliação do óleo de girassol adicionado de antioxidantes sob estocagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 498-502, 2008.

ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 1999, p. 82-87.

ANWAR, F., BHANGER, M. I. Analytical Characterization of *Moringa oleifera* Seed Oil Grown in Temperate Regions of Pakistan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.l.], v. 51, n. 22, p. 6558-6563, 2003.

ANWAR, F., NASSER, R., BHANGER, M. I., ASHRAF, S., TALPUR, F. N., ALADEDUNYE, F. A. Physico-Chemical Characteristics of *Citrus* Seeds and Seed Oils from Pakistan. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S.I.], v. 85, n. 9, p. 321–330, 2008.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of AOAC International**. 16. ed. Washington, 1997. 500 p.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, [S.I.], v. 83, n. 4, p. 423–431, 2002.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. 100 p.

BASU, S., SHIVHARE, U. S., MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, Singapore, v. 24, n. 8, p. 917-930, 2006.

BLIGH, E. G., DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**. Canadá, v. 37, n. 8, p. 912-917, 1959.

BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms foods II: evaluation of various two-parameters models. **International Journal of Food Science & Technology**, Pakistan, v. 13, n. 14, p. 19-327, 1978.

BORDIGNON, B. C. S. **Relação das condições de armazenamento com a qualidade fisiológica de sementes e composição do óleo extraído de cultivares de soja**. 2009. 90 f. Tese (Mestrado) – Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

BOTELHO, F, M. **Absorção de água por grãos de milho com diferentes níveis de danificação mecânica**. 2009. 94 f. Tese (Mestrado) – Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

BRENNAN, J. G. **Food processing handbook**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 119 p.

BROOKER, D. B., BAKKER-ARKEMA, F. W., HALL, C. W. **Drying cereal grains**. Westport: AVI, 1974.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., TELLER, E. On the theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CAMARGO, L.A, DENTILLO, D.B, CARDELLO, L. GATTÁS, E.A.L. Utilização de bagaço de laranja na produção de pectinases de *Aspergillus* SP **Alimento e Nutrição**, Araraquara, v. 16, n. 2, p. 153-156, 2005.

CARLESSO, V. O., BERBERT, P. A., SILVA, R. F., VIANA, A. P., DETMANN, E., DIONELLO, R. G. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.27, n.3, p.444-448, 2005.

CASSINI, A. S.; MARCZAK, L. D.; NOREÑA, C. P. Water adsorption isotherms of texturized soy protein. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, n. 1, p. 194-199, 2006.

CERUTTI, M.L.M.N., SOUZA, A.A.U, SOUZA, A.M.A.G.U. Solvent extraction of vegetable oils: Numerical and experimental study, **Food and Bioproducts Processing**, Florianópolis, v. 9, p. 199–204, 2012.

CHEN.C. Moisture sorption isotherms of pea seeds. **Journal of Food Engineering**, [S.I], v. 58, p. 45-51, 2003.

CHINACHOTI, P. Water migration and food storage stability. In: TAUB, I.A. e SINGH, R.P. **Food storage stability**, New York: CRC Press, 1998. p. 1-23.

CHINAZZO, I. R. **Influência da cultivar e do tipo de agricultura na concentração de compostos antioxidantes em óleos de semente de uva**. 2010. 50 f. Tese (Conclusão de curso) – Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CHUNG, D. S., PFOST, H. Adsorption and desorption of water by cereal grains and their products. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineering**, New York, v. 10, p. 549–554, 1967.

CLEMENTE, G., BON, J., GARCIA-PÉREZ, J. V., MULET, A. Natural convection drying at low temperatures at previously frozen salted meat. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 11, p. 1885-1891, 2007.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION 2008. Codex-Stan 210: codex standard for named vegetable oils. Rome, 2008.

CORAZZA-NUNES, M. J., NOVELLI, V. M., NUNES, W. M. C., MOREIRA, A. L. O. R., CARVALHO, S. A., MACHADO, M. A. Aurantioideae: Uma revisão da taxonomia e filogenia, com as contribuições da sistemática molecular. **LARANJA- Melhoramento e Biotecnologia**, v. 26, n. 2, p. 359-374, Cordeirópolis, 2005.

CORRÊA, P. C., GONELLI, A. L. D., JAREN, C., RIBEIRO, D. M., RESENDE, O. Sorption isotherms and isosteric heat of peanut pods, kernel and hulls. **Food Science and Technology International**, Valencia, v. 13, p. 231-238, 2007.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Estabilidade oxidativa de óleos vegetais utilizados em frituras de mandioca palito congelada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2006.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. London, Clarendon Press Oxford, 1975. 75p.

DA-WEN, S. Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for rice. **Journal of Stored Products Research**, v. 35, p. 249-264, 1999.

EIM, V.S., ROSSELLÓ, C., FEMENIA, A., SIMAL, S. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. **International Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 7, p. 1-18, 2011.

FAO (2010) World Production Orange. Statistics Division, FAO, Rome, Italy. Disponível em: <www.faostat.fao.org/site/342/default.aspx>. Acessado em 10 Jun. 2012.

FERNANDES, R. E., CARDOSO, M. G., HOFFMANN, R. S. **Aproveitamento da casca da laranja através da extração de óleos essenciais**. XXI Congresso de Iniciação científica de tecnológica em Engenharia, Santa Maria, 2006.

FORSON, F. K., NAZHA, M. A. A., AKUFFO, F. O., RAJAKARUNA, H. Desing of mixed-mode natural convection solar crop dryers: application of principles and rules of thumb. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 14, p. 2306-2319, 2007.

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., ANDERSON, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1982.

FRANKEL, E.N. Lipid Oxidation, **Prog. Lipid. Res.**, v. 19. p. 1-22, Peoria, Illinois, U.S.A, 1980.

FREITAS, L.S. **Desenvolvimento de procedimentos de extração de óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos.** 2007. 227 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

GAL, S. **Techniques for obtain completes sorption isotherms, water activity:** influences on food quality. New York: Academic Press, 1981. 60 p.

GARCÍA, C. F.; MOYANO, P. C.; PEDRESCHI, F. Enthalpy-entropy compensation for water loss of vegetable tissues during air drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 10-12, p. 1563-1569, 2008.

GARCÍA-PÉREZ, J. V., CÁRCEL, J. A., CLEMENTE, G., MULET, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **Food Science Technology**, London, v. 41, n. 1, p. 18-25, 2008.

GONÇALVES, E. C. **Secagem ciclônica do resíduo da indústria processadora de laranja.** 1996. 99 f. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

GONELLI, A. L. D., CORRÊA, P. C., HORTA DE OLIVEIRA, G. H., GOMES, C. F., BOTELHO, F. M. Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. **International Journal of Food Science and Technology**, [S.l.], v. 45, p. 828-838, 2010.

GUERRA, N. B.; LAJOLO, F. M. Ação antioxidante de especiarias face diferentes atividades de água. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 45-50, 2005.

HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI Publishing Company, 1980. 100 p.

_____. **Handbook of industrial drying**. Montreal: Taylor & Francis Group, 2006. 110 p.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **Journal of Chemistry Physics**, Pennsylvania, v. 16, p. 931–937, 1948.

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

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MONTES-MORÁN, M. A., ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P. Study of the thermal degradation of citrus seeds. **Biomass and Bioenergy**, Pue, México, 33, p. 1295 – 1299, 2009.

IGLESIAS, H. A., CHIRIFE, J. An alternative to the GAB model for the mathematical description of moisture sorption isotherms of foods. **Food Research International**, Barking, v. 28, p. 317-321, 1995.

JORGE, N., JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.29, n.5, p.1001-1007, 2005.

JORGE, N., SOARES, B. B. P., LUNARDI, V. M., MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p.947-951, 2005.

JOWITT, R., ESCHER, F., HALLSTOM, B., MEFFERT, H. F. T., SPIESS, W. E. L., VOS, G. **Physical properties methods of foods**. London: Applied Science Publishers, 1987. p. 564.

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

KAR, S., CHEN, X. D., ADHIKARI, B. P., LIN, S. X. Q. The impact of various drying kinetics models on the prediction of sample temperature-time and moisture content-time profiles during moisture removal from stratum corneum. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 86, p. 1-17, 2008.

KAREL, M. Physico-chemical modifications of the state of water in foods: a speculative survey. In: DUCKWORTH, R. B. **Water relations of foods**. 2. ed. London: Academic Press, 1975. 180 p.

_____; LUND, D. B. **Physical principles of food preservation**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. 75 p.

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

KHAZAEI, J., DANESHMANDI, S. Modeling of thin-layer drying kinetics of sesame seeds: mathematical and neural networks modeling. **International Agrophysics**, Polônia, v.21, p. 335-348, 2007.

KEEY, R. B. **Drying**: principles and practice. Oxford: Pergamon Press, 1975. 150 p.

KOBORI, C. N., JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1008-10014, 2005.

KROKIDA, M. K., MARINOS-KOURIS, D. Rehydration kinetics of dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 57, p. 1-7, 2003.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods: theoretical and practical aspects. In: REIDEL, D. **Theory, determination and control of physical properties of food materials**. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1975. 250 p.

_____; KAAANANE, A., CHEN, J. Y. Efect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrates foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 50, p. 385-389, 1985.

LASSERAN, J. C. Características técnicas dos secadores. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.4, n.2, p.4-14, 1979.

LIU, J., LIU, C., RONG, Y., RONG, L. Extraction of Mogroside and Limonin with Different Extraction Methods and its Modeling. **International Journal of Food Engineering**. [S.l.], v. 8, n 2, p. 1-15, 2012.

LUZIA, D.M.M., JORGE. N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.

MALACRIDA, C. R. **Caracterização de óleos extraídos de sementes de frutas: composição de ácidos graxos, tocoferóis e carotenóides**. 2009. 105 f. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2009.

MARTÍNEZ, M. L., PENCI, M. C., IXTAINA, V., RIBOTTA, P. D., MAESTRI, D. Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions. **LWT - Food Science and Technology**, [S.l.], v.51, p.44-50, 2013.

MENKOV, N.D. Moisture sorption isotherms of broan bean seeds. **Nahrung**, [S.l.], v. 44, p. 443-446, 2000.

MOHSEIM, N. N. Physical Characteristics. IN: **Physical properties of plant and animal materials**: structure, physical characteristics and mechanical porperties. New York. 2.ed. Chapter 3, 1986.

MORETTO, E., FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais**: processamento e análises. Florianópolis: UFSC, 1986. 179p. (Série Didática).

MOULEHI, I., BOURGOU, S., OURGHEMMI, I., TOUNSI, M.S. Variety and ripening impact on phenolic composition and antioxidant activity of mandarin (*Citrus reticulate* Blanco) and bitter orange (*Citrus aurantium* L.) seeds extracts. **Industrial Crops and Products**, Borj-Cedria, Tunisia, v. 39, p. 74– 80, 2012.

MUJUMDAR, A. S. Principles, classification and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 50 p.

MULET, A., GARCÍA-REVERTER, J., SANJUÁN, R., BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, p. 64-68, 1999.

MUUSE, B.G., CUPERUS, F. P., DERKSEN, J. T. P. Composition and physical properties of oils from new oilseed crops. **Industrial Crops and Products**. Wageningen, v.1, n.1, p. 57-65, 1992.

NICOLETI, J. F. **Cinética de secagem e encolhimento de fatias de abacaxi**. 2001. 84f. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2001.

NUNES, P.M.P. **Estudo fitoquímico e atividades biológicas do óleo da semente de *Citrus sinensis* (L.) Osbeck e sua aplicação na área cosmética**. 2011. 175 f. Tese (Mestrado) – Setor de Ciências da Saúde. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The isotherm. **Journal of Chemistry Industry**, London, v. 65, p. 419–421, 1946.

PAGANO, A.M., MASCHERONI, R.H. Sorption isotherms for amaranth grains. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 67, p. 441-450, 2005.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 52, p 1216-1219, 1988.

PÉREZ-ALONSO, C., BERISTAIN, C. I., LOBATO-CALLEROS, C., RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E., VERNON-CARTER, E. J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 77, p. 753-760, 2006.

PORTER, N. A., CALDWELL, S. E., MILLS, K. A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. **Lipids**, Carolina do Norte, v.3 n. 4, p. 277-190, 1995.

QUEIROZ, D. M., PEREIRA, J. A., MELO, E. C. **Modelos matemáticos de simulação de secagem de grãos**. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1985. 59 p.

RAMADAM, M. F., MÖRSEL, J. T. Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils upon stripping. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 106, p. 35–43, 2004.

RATTI, C. **Advances in food dehydration**. New York: Taylor & Francis Group, 2009. 50 p.

REDA, S.Y., LEAL, E. S., BATISTA, E. A. C., BARANA, A. C., SCHNITZEL, E., CARNEIRO, P. I. B. Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*), um resíduo agroindustrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 672-676, 2005.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K.: **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 340 p.

ROBERTS, J. S., KIDD, D. R., PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 89, p. 460-465, 2008.

RODRIGUES C. **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de ácido cítrico por fermentação no estado sólido utilizando polpa cítrica**. 2006. 93 f. Tese (Mestrado) – Processos Biotecnológicos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

RODRIGUES, L. R., DORNELLES, A. L. C., SCHIFINO-WITTMANN, M. T. Poliembrionia e número de sementes por fruto de quatro cultivares de tangerineira, **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 3, 1999.

ROHMAN A., CHE MAN, Y. B., ISMAIL, A., HASHIM, P. Monitoring the oxidative stability of virgin coconut oil during oven test using chemical indexes and FTIR spectroscopy, **International Food Research Journal**, Selangor, Malaysia, v. 18, p. 303-310, 2011.

ROSSI, P. R. C. N. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

SAIPARI, E., GOSWAMI, A. M., MALAVIKA, D. Effect of seed drying on germination behavior in citrus, **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 73, n.2, p. 185-190, 1998.

SAMAPUNDO, S., DEVLIEGHERE, F., MEULENAER, B., ATUKWASE, A., LAMBONI, Y., DEBEVERE, J. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, p. 168-175, 2007.

SÁNCHEZ, E. S., JUAN, N. S., SIMAL, S., ROSSELLÓ, C. Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat desorption for potato. **Journal of the Science Food and Agriculture**, London, v. 74, p. 57-63, 1997.

SANQUETTA, H. J. M. **Avaliação dos parâmetros de qualidade de fatias de champignons (*agaricus bisporus*) submetidos à desidratação osmótica, secagem convectiva e reidratação.** 2012. 75f. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SANTANA, M. F. S. **Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá.** 2005, 168 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

SHESKIN, D. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures.** 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2004. 79 p.

SILVA, F. A. B., BORGES, M. F. M., FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, Porto, Portugal, v. 22, n. 1, 1998.

SIMAL, S., FEMENIA, A., CASTELL-PALOU, Á., ROSSELLÓ, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 80, p. 1293-1301, 2007.

SOUZA, S. **Obtenção de Figos Secos por Desidratação Osmótica e Secagem Convectiva**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

SRIKIATDEN, J., ROBERTS, J. S. Measuring moisture diffusivity of potato and carrot (core and cortex) during convective hot air and isothermal drying. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 74, p. 143-152, 2006.

StatSoft Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 7.1. 2005. www.statsoft.com.

STRUMILLO, C., JONES, P. L., ZYLLA, R. Energy aspects in drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 120 p.

SWINGLE, W. T. **The Citrus Industry. History, world distribution, botany and varieties**. Berkeley: University of California Press, 1967. v.1. p.190-430.

TELIS, V. R. N., GABAS, A. L., MENEGALLI, F. C., TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 343, n. 1-2, p. 49-56, 2000.

TIMMERMANN, E. O., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 48, p. 19-31, 2001.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p, 153-159, 2002.

USDA. Orange juice exportation countries. United State Department of Agriculture (USDA), 2011. Disponível em: <<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>>. Acesso em 10 de Julho de 2012.

VÁQUIRO HERRERA, H. A. **Contribución al estudio y optimización del secado intermitente**: aplicación al secado de mango (*Mangifera indica* L var. Tommy Atkins). Tese (Doutorado) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Politécnica de Valencia, Valencia, 2009.

VAUGHAN J.G., GEISLER C.A., **The New Oxford Book of Food Plants**, p 94-99. Oxford, 2008.

VILLA-VÉLEZ, H. A., VÁQUIRO, H.A., BON, J., TELIS-ROMERO, J. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**. [S.l], v. 8, n. 1, p. 1-19, 2012.

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 235, p. 153-163. 2004.

YU, L., PARRY, J. W., ZHOU, K. **Fruit Seed Oils**. F. Shahidi (Ed.), Nutraceutical and specialty lipids and their co-products, Florida, p. 73–90. 2006.

ANEXO 1

Tabela 1. Peso das bandejas à velocidade de 2 m.s⁻¹

T °C	Tempo	Bandejas			T °C	Tempo	Bandejas		
	minutos	B1	B2	B3		minutos	B1	B2	B3
30	0	267,19	217,77	262,91	40	0	264,80	215,15	259,20
	5	261,81	212,97	256,41		5	249,65	201,13	243,11
	10	257,10	209,25	252,53		10	243,18	194,79	237,29
	15	253,46	205,16	249,08		15	240,33	191,62	234,92
	20	250,98	202,43	246,14		20	236,68	188,09	231,89
	25	248,58	200,37	244,03		25	232,88	184,61	228,38
	30	246,48	198,03	241,95		30	230,99	183,18	226,68
	40	243,03	194,28	238,04		40	228,81	181,12	225,07
	50	239,86	191,14	235,01		50	227,25	179,35	222,96
	60	237,10	188,35	232,40		60	225,93	178,56	221,58
	80	230,78	182,35	224,80		80	223,91	176,59	220,19
	100	229,01	180,54	222,70		100	222,29	174,47	217,67
120	228,14	179,82	221,93	120	220,58	173,31	216,00		
150	227,35	178,93	221,25	150	218,71	171,18	214,62		
180	226,69	178,20	220,49	180	216,92	168,81	212,06		
50	0	265,80	215,91	262,10	60	0	265,32	215,57	262,07
	5	253,21	203,10	245,65		5	246,50	198,51	244,72
	10	244,25	195,12	238,83		10	237,67	188,22	235,71
	15	239,07	189,87	235,09		15	233,76	183,90	230,50
	20	235,16	184,76	231,24		20	229,94	180,61	226,70
	25	233,47	182,79	229,79		25	226,54	177,81	223,79
	30	232,06	181,69	228,66		30	225,23	176,55	222,33
	40	229,63	178,92	226,59		40	223,10	174,06	220,32
	50	227,80	176,64	224,25		50	220,59	171,80	217,52
	60	225,57	175,09	222,52		60	218,98	169,97	215,61
	80	222,14	170,90	219,37		80	215,98	166,52	212,85
	100	219,15	167,66	215,49		100	213,72	164,35	210,23
120	216,28	165,67	213,38	120	211,71	161,90	208,49		
150	213,70	162,46	211,05	150	210,09	160,14	207,14		
180	212,08	160,72	208,75	180	209,24	159,21	206,27		
70	0	265,82	215,90	262,08	70	50	212,74	163,42	209,99
	5	240,44	195,14	238,96		60	210,92	162,01	208,23
	10	233,61	186,44	229,89		80	209,57	160,41	206,96
	15	228,80	179,56	225,98		100	208,49	159,33	206,10
	20	224,63	175,12	221,22		120	208,21	158,74	205,42
	25	221,13	171,77	218,15		150	207,90	158,33	205,10
	30	218,77	168,96	215,54		180	207,79	158,48	204,96
	40	215,40	166,11	211,96					

Tabela 2. Peso das bandejas à velocidade de 3 m.s⁻¹

T (°C)	Tempo	Bandejas (g)			T (°C)	Tempo	Bandejas		
	minutos	B1	B2	B3		minutos	B1	B2	B3
30	0	267,19	217,77	262,91	40	0	264,80	215,15	259,20
	5	261,81	212,97	256,41		5	249,65	201,13	243,11
	10	257,10	209,25	252,53		10	243,18	194,79	237,29
	15	253,46	205,16	249,08		15	240,33	191,62	234,92
	20	250,98	202,43	246,14		20	236,68	188,09	231,89
	25	248,58	200,37	244,03		25	232,88	184,61	228,38
	30	246,48	198,03	241,95		30	230,99	183,18	226,68
	40	243,03	194,28	238,04		40	228,81	181,12	225,07
	50	239,86	191,14	235,01		50	227,25	179,35	222,96
	60	237,10	188,35	232,40		60	225,93	178,56	221,58
	80	230,78	182,35	224,80		80	223,91	176,59	220,19
	100	229,01	180,54	222,70		100	222,29	174,47	217,67
120	228,14	179,82	221,93	120	220,58	173,31	216,00		
150	227,35	178,93	221,25	150	218,71	171,18	214,62		
180	226,69	178,20	220,49	180	216,92	168,81	212,06		
50	0	265,80	215,91	262,10	60	0	265,32	215,57	262,07
	5	253,21	203,10	245,65		5	246,50	198,51	244,72
	10	244,25	195,12	238,83		10	237,67	188,22	235,71
	15	239,07	189,87	235,09		15	233,76	183,90	230,50
	20	235,16	184,76	231,24		20	229,94	180,61	226,70
	25	233,47	182,79	229,79		25	226,54	177,81	223,79
	30	232,06	181,69	228,66		30	225,23	176,55	222,33
	40	229,63	178,92	226,59		40	223,10	174,06	220,32
	50	227,80	176,64	224,25		50	220,59	171,80	217,52
	60	225,57	175,09	222,52		60	218,98	169,97	215,61
	80	222,14	170,90	219,37		80	215,98	166,52	212,85
	100	219,15	167,66	215,49		100	213,72	164,35	210,23
120	216,28	165,67	213,38	120	211,71	161,90	208,49		
150	213,70	162,46	211,05	150	210,09	160,14	207,14		
180	212,08	160,72	208,75	180	209,24	159,21	206,27		
70	0	265,82	215,90	262,08	70	50	212,74	163,42	209,99
	5	240,44	195,14	238,96		60	210,92	162,01	208,23
	10	233,61	186,44	229,89		80	209,57	160,41	206,96
	15	228,80	179,56	225,98		100	208,49	159,33	206,10
	20	224,63	175,12	221,22		120	208,21	158,74	205,42
	25	221,13	171,77	218,15		150	207,90	158,33	205,10
	30	218,77	168,96	215,54		180	207,79	158,48	204,96
	40	215,40	166,11	211,96					

Tabela 3. Umidade experimental e calculada pelos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo para a temperatura de 30 °C.

V (m.s ⁻¹)	Experimental	Peleg	Henderson-Pabis	Lewis	Page	Difusivo
2,0	48,46	48,46	46,25	48,46	48,46	43,43
	47,36	47,42	46,00	48,04	46,83	43,36
	46,54	46,57	45,75	47,63	46,14	43,28
	45,80	45,86	45,51	47,23	45,62	43,20
	45,26	45,26	45,26	46,82	45,19	43,12
	44,83	44,75	45,02	46,42	44,80	43,04
	44,40	44,31	44,78	46,02	44,46	42,97
	43,66	43,58	44,30	45,24	43,85	42,81
	43,05	43,00	43,83	44,47	43,32	42,66
	42,51	42,54	43,36	43,71	42,85	42,51
	41,19	41,83	42,44	42,24	42,02	42,20
	40,81	41,32	41,54	40,81	41,30	41,91
	40,66	40,93	40,66	39,44	40,66	41,61
	40,50	40,50	39,37	37,47	39,80	41,17
40,36	40,19	38,13	35,60	39,04	40,74	
3,0	48,46	48,46	45,61	48,46	48,46	44,02
	47,14	47,12	45,48	48,16	46,05	43,97
	46,43	46,22	45,36	47,87	45,52	43,92
	45,73	45,58	45,23	47,57	45,17	43,87
	45,11	45,10	45,11	47,28	44,89	43,82
	44,66	44,72	44,98	46,99	44,66	43,77
	44,35	44,42	44,86	46,71	44,46	43,72
	43,56	43,97	44,61	46,14	44,12	43,62
	43,28	43,65	44,37	45,57	43,84	43,52
	43,12	43,41	44,12	45,02	43,60	43,42
	42,97	43,07	43,64	43,93	43,20	43,22
	42,86	42,85	43,16	42,86	42,86	43,02
	42,69	42,68	42,69	41,82	42,57	42,83
	42,54	42,51	41,99	40,32	42,20	42,54
42,40	42,40	41,31	38,87	41,88	42,25	

Tabela 4. Umidade experimental e calculada pelos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo para a temperatura de 40 °C.

V (m.s ⁻¹)	Experimental	Peleg	Henderson-Pabis	Lewis	Page	Difusivo
2,0	47,88	48,46	42,96	48,46	48,46	42,53
	44,89	45,66	42,81	47,97	44,15	42,39
	43,66	44,09	42,65	47,49	43,35	42,25
	43,10	43,08	42,49	47,02	42,83	42,11
	42,43	42,38	42,34	46,55	42,42	41,97
	41,71	41,87	42,18	46,08	42,09	41,83
	41,38	41,48	42,02	45,62	41,81	41,69
	41,00	40,92	41,72	44,71	41,34	41,42
	40,64	40,53	41,41	43,82	40,95	41,15
	40,40	40,25	41,11	42,95	40,62	40,89
	40,05	39,88	40,51	41,26	40,08	40,36
	39,64	39,64	39,92	39,64	39,64	39,84
	39,33	39,47	39,33	38,08	39,26	39,34
	38,98	39,29	38,48	35,86	38,77	38,59
	38,53	39,17	37,64	33,78	38,36	37,87
3,0	51,69	48,46	47,56	48,46	48,46	43,31
	50,16	47,50	47,26	48,12	46,94	43,22
	49,10	46,70	46,96	47,77	46,29	43,14
	47,89	46,02	46,67	47,43	45,78	43,05
	46,88	45,43	46,37	47,10	45,35	42,97
	45,40	44,92	46,08	46,76	44,98	42,88
	44,47	44,47	45,79	46,43	44,64	42,79
	43,38	43,72	45,21	45,77	44,04	42,63
	42,68	43,11	44,64	45,12	43,52	42,46
	42,29	42,62	44,07	44,49	43,05	42,29
	41,69	41,85	42,97	43,24	42,22	41,96
	41,24	41,28	41,90	42,03	41,49	41,64
	40,85	40,85	40,85	40,85	40,85	41,31
	40,56	40,36	39,33	39,15	39,98	40,83
	40,21	39,99	37,87	37,52	39,22	40,36

Tabela 5. Umidade experimental e calculada pelos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo para a temperatura de 50 °C.

V (m.s ⁻¹)	Experimental	Peleg	Henderson-Pabis	Lewis	Page	Difusivo
2,0	48,19	48,46	42,85	48,46	48,46	42,29
	45,42	45,68	42,65	47,92	44,36	42,13
	43,85	44,02	42,45	47,40	43,45	41,97
	42,92	42,92	42,26	46,87	42,84	41,82
	42,06	42,13	42,06	46,36	42,36	41,66
	41,73	41,53	41,87	45,84	41,97	41,49
	41,49	41,07	41,68	45,34	41,62	41,34
	41,00	40,40	41,30	44,34	41,05	41,03
	40,58	39,94	40,92	43,37	40,58	40,72
	40,21	39,60	40,55	42,42	40,17	40,42
	39,50	39,14	39,81	40,59	39,49	39,82
	38,83	38,83	39,08	38,83	38,93	39,24
	38,37	38,62	38,37	37,16	38,45	38,67
	37,83	38,40	37,33	34,78	37,83	37,84
	37,46	38,24	36,32	32,56	37,31	37,03
3,0	51,69	48,46	46,05	48,46	48,46	43,63
	48,05	47,54	45,83	48,08	46,71	43,56
	46,48	46,77	45,60	47,71	46,04	43,49
	45,67	46,11	45,38	47,34	45,54	43,42
	45,16	45,53	45,16	46,97	45,12	43,36
	44,76	45,03	44,94	46,60	44,76	43,29
	44,40	44,59	44,72	46,24	44,44	43,22
	43,81	43,84	44,29	45,52	43,88	43,08
	43,24	43,24	43,86	44,81	43,39	42,95
	42,82	42,74	43,44	44,12	42,95	42,82
	42,08	41,97	42,60	42,76	42,20	42,55
	41,45	41,40	41,78	41,45	41,55	42,29
	40,97	40,96	40,97	40,18	40,97	42,02
	40,45	40,46	39,80	38,34	40,21	41,64
	40,09	40,09	38,65	36,60	39,53	41,26

Tabela 6. Umidade experimental e calculada pelos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo para a temperatura de 60 °C.

V (m.s ⁻¹)	Experimental	Peleg	Henderson-Pabis	Lewis	Page	Difusivo
2,0	48,14	48,46	41,80	48,46	48,46	41,91
	44,61	45,06	41,61	47,87	43,12	41,71
	42,75	43,17	41,43	47,28	42,18	41,51
	41,87	41,97	41,24	46,70	41,57	41,32
	41,14	41,14	41,05	46,13	41,10	41,12
	40,54	40,54	40,87	45,57	40,72	40,93
	40,28	40,07	40,68	45,01	40,39	40,74
	39,84	39,41	40,31	43,92	39,85	40,36
	39,34	38,96	39,95	42,85	39,41	39,98
	38,98	38,63	39,59	41,81	39,03	39,61
	38,37	38,19	38,88	39,81	38,41	38,89
	37,91	37,91	38,18	37,91	37,91	38,18
	37,50	37,71	37,50	36,10	37,48	37,49
	37,18	37,50	36,49	33,55	36,94	36,50
37,01	37,36	35,52	31,19	36,47	35,55	
3,0	51,66	48,46	45,68	48,46	48,46	43,12
	48,61	47,26	45,45	48,04	46,33	43,02
	46,51	46,29	45,21	47,62	45,58	42,92
	45,53	45,51	44,97	47,21	45,04	42,82
	44,74	44,85	44,74	46,80	44,59	42,72
	44,21	44,29	44,51	46,39	44,21	42,63
	43,76	43,82	44,28	45,99	43,87	42,53
	43,05	43,05	43,82	45,19	43,28	42,34
	42,46	42,44	43,36	44,41	42,77	42,15
	41,96	41,96	42,91	43,65	42,32	41,96
	41,25	41,24	42,03	42,15	41,55	41,58
	40,71	40,73	41,16	40,71	40,90	41,22
	40,32	40,34	40,32	39,32	40,32	40,85
	39,91	39,91	39,08	37,33	39,56	40,31
39,71	39,60	37,88	35,44	38,89	39,78	

Tabela 7. Umidade experimental e calculada pelos modelos de Peleg, Henderson-Pabis, Lewis, Page e Difusivo para a temperatura de 70 °C.

V (m.s ⁻¹)	Experimental	Peleg	Henderson-Pabis	Lewis	Page	Difusivo
2,0	48,19	48,46	40,73	48,46	48,46	41,50
	43,61	44,09	40,56	47,81	42,12	41,25
	41,98	41,98	40,39	47,16	41,16	41,01
	40,95	40,74	40,22	46,52	40,54	40,77
	40,07	39,92	40,06	45,90	40,07	40,53
	39,41	39,33	39,89	45,28	39,69	40,29
	38,90	38,90	39,72	44,67	39,36	40,05
	38,25	38,29	39,39	43,47	38,83	39,59
	37,76	37,89	39,07	42,31	38,40	39,13
	37,43	37,61	38,74	41,18	38,04	38,68
	37,16	37,23	38,10	39,01	37,44	37,80
	36,96	36,99	37,47	36,96	36,96	36,96
	36,85	36,82	36,85	35,02	36,55	36,14
	36,78	36,65	35,94	32,30	36,04	34,96
36,78	36,53	35,06	29,80	35,61	33,84	
3,0	51,89	48,46	44,48	48,46	48,46	42,86
	48,52	46,78	44,28	48,01	45,31	42,74
	46,59	45,57	44,07	47,56	44,52	42,62
	45,26	44,65	43,87	47,11	43,97	42,51
	43,76	43,93	43,67	46,67	43,54	42,39
	43,18	43,35	43,47	46,24	43,18	42,28
	42,72	42,87	43,28	45,81	42,87	42,16
	42,07	42,14	42,88	44,96	42,34	41,94
	41,63	41,60	42,50	44,12	41,90	41,71
	41,18	41,18	42,11	43,30	41,52	41,49
	40,59	40,59	41,35	41,71	40,87	41,05
	40,18	40,18	40,60	40,18	40,33	40,62
	39,87	39,88	39,87	38,71	39,87	40,19
	39,56	39,56	38,80	36,61	39,27	39,56
39,43	39,34	37,76	34,62	38,76	38,95	