

ANDRÉ LUÍS DUARTE GONELI

VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E DA QUALIDADE DA
MAMONA (*Ricinus communis* L.) DURANTE A SECAGEM E O
ARMAZENAMENTO

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, para obtenção do título de *Doctor
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G638v
2008

Goneli, André Luís Duarte, 1979-

Varição das propriedades físico-mecânicas e da
qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante
a secagem e o armazenamento / André Luís Duarte Goneli.
– Viçosa, MG, 2008.
xi, 186f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Paulo Cesar Corrêa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Sorção. 2. Mamona - Grãos - Sorção - Propriedades
termodinâmicas. 2. Mamona - Grãos - Propriedades
físicas. 4. Entalpia. 5. Entropia. 6. Óleo de mamona -
Qualidade. 7. Mamona - Grãos - Propriedades mecânicas.
8. Mamona - Grãos - Secagem. 9. Mamona - Grãos -
Armazenamento. 10. Mamona - Grãos - Qualidade.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 633.85

ANDRÉ LUÍS DUARTE GONELI

VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E DA QUALIDADE DA
MAMONA (*Ricinus communis* L.) DURANTE A SECAGEM E O
ARMAZENAMENTO

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Agrícola, para obtenção do título de *Doctor
Scientiae*.

APROVADA: 29 de fevereiro de 2008.

Prof. Márcio Aredes Martins
(Co-orientador)

Prof. Ednilton Tavares de Andrade

Prof. Fabrício Schwanz da Silva

Prof. Marco Túlio Coelho Silva

Prof. Paulo Cesar Corrêa
(Orientador)

Aos meus pais Clóvis e Nelma e aos meus irmãos Carlos Eduardo, “Angélica”, Andréa e Leonardo, exemplos de amor, carinho, confiança, incentivo e dedicação irrestrita.

DEDICO.

À minha amada Anastácia, pelo companheirismo, amizade, amor, afeto, compreensão e carinho.

OFEREÇO.

AGRADECIMENTO

A Deus, pelo dom da vida, luz, saúde e presença constante em toda a minha caminhada.

Ao Professor Paulo Cesar Corrêa, pela orientação, amizade, dedicação, confiança e participação irrestrita na execução deste trabalho, pelos valiosos ensinamentos, pelo incentivo constante e, ainda, pelo apoio irrestrito em minha formação pessoal e profissional.

Aos Professores co-orientadores Márcio Aredes Martins e Paulo Roberto Cecon, pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos Professores e amigos Fabrício Schwanz da Silva e Ednilton Tavares de Andrade, pelas contribuições e sugestões.

Ao professor Tetuo Hara, pelos valiosos ensinamentos, amizade e incentivo, na condução deste trabalho e na minha formação pessoal e profissional.

Ao professor Marco Túlio Coelho Silva, pelas valiosas críticas e sugestões.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pela amizade e pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos Osvaldo, Deise, Ana Paula, Stelito, Sarvio e Fernando, pelo apoio constante e pelas sugestões.

Aos amigos da Pós-Graduação Rodrigo, Ana Paula Lelis e Elaine, pelo fundamental apoio na condução dos experimentos.

Aos estudantes de iniciação científica Felipe, Fernanda e Cassandra, por terem sempre se prontificado a me ajudar na realização das diversas análises envolvidas, e àqueles que porventura não tenham sido citados, mas por, direta ou indiretamente, terem contribuído para a realização desta pesquisa.

Aos amigos do Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem – CENTREINAR, pelo incentivo e apoio constantes.

À Universidade Federal de Viçosa e, em especial, ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização do Curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

BIOGRAFIA

ANDRÉ LUÍS DUARTE GONELI, filho de Clóvis Natal Goneli e Nelma Duarte Goneli, nasceu em Juiz de Fora, Estado de Minas Gerais, em 6 de novembro de 1979.

Em março de 1998, iniciou o Curso de Agronomia na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, graduando-se em março de 2003.

Nesse mesmo mês e ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Engenharia Agrícola da UFV, na área de Pré-Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas, defendendo a dissertação em julho de 2004.

Em agosto de 2004, iniciou o curso de Doutorado em Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Viçosa (UFV), na área de Pré-Processamento e Armazenagem de Produtos Agrícolas, submetendo-se à defesa de tese, requisito indispensável para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*, em fevereiro de 2008.

SUMÁRIO

	Páginas
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	5
CAPÍTULO 1	
ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DA ÁGUA EM GRÃOS DE MAMONA.....	7
1.1. INTRODUÇÃO.....	7
1.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
1.4. CONCLUSÕES.....	34
1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
CAPÍTULO 2	
CINÉTICA DE SECAGEM EM CAMADA FINA DOS GRÃOS DE MAMONA.....	39
2.1. INTRODUÇÃO.....	39
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
2.2.1. Determinação do coeficiente de difusão efetivo.....	45
2.2.2. Influência da temperatura.....	46
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
2.3.1 Coeficiente de difusão efetivo.....	59
2.4. CONCLUSÕES.....	63
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
CAPÍTULO 3	
PROPRIEDADES FÍSICAS DOS GRÃOS E FRUTOS DE MAMONA DURANTE A SECAGEM.....	67
3.1. INTRODUÇÃO.....	67
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.2.1 Porosidade (ϵ).....	71
3.2.2. Massa específica aparente (ρ_a) e unitária (ρ_u).....	72
3.2.3. Massa de 1000 frutos e grãos (M_{1000}).....	73
3.2.4. Forma e tamanho.....	73

3.2.5. Índice de contração da massa e unitária (ψ).....	74
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
3.3.1. Propriedades físicas dos grãos de mamona.....	76
3.3.2. Análise da forma e do tamanho dos grãos de mamona.....	81
3.3.3. Contração volumétrica dos grãos de mamona durante a secagem.....	86
3.3.4. Propriedades físicas dos frutos de mamona.....	89
3.3.5. Análise da forma dos frutos de mamona durante a secagem.....	94
3.3.6. Contração volumétrica dos frutos de mamona durante a secagem.	98
3.4. CONCLUSÕES.....	102
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
CAPÍTULO 4	
PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ESCOAMENTO DOS GRÃOS DE MAMONA.....	108
4.1. INTRODUÇÃO.....	108
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	115
4.2.1. Propriedades mecânicas.....	116
4.2.2. Determinação dos coeficientes de atrito estático e dinâmico.....	120
4.2.3. Análises estatísticas.....	122
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	122
4.3.1. Propriedades mecânicas.....	122
4.3.2. Coeficientes de atrito estático e dinâmico.....	132
4.4. CONCLUSÕES.....	137
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
CAPÍTULO 5	
RESISTÊNCIA AO FLUXO DE AR EM CAMADAS DE GRÃOS DE MAMONA.....	142
5.1. INTRODUÇÃO.....	142
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	144
5.2.1. Modelos empregados para expressar a perda de carga.....	147
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	149
5.3.1. Efeito do teor de impurezas grossas sobre a perda de carga dos grãos de mamona.....	153
5.4. CONCLUSÕES.....	157
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158

CAPÍTULO 6	
QUALIDADE DOS GRÃOS E DO ÓLEO DE MAMONA DURANTE O ARMAZENAMENTO.....	161
6.1. INTRODUÇÃO.....	161
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	165
6.2.1. Avaliação da qualidade dos grãos ao longo do período de armazenamento.....	165
6.2.2. Avaliação da qualidade do óleo bruto extraído dos grãos de mamona ao longo do período de armazenamento.....	168
6.2.3. Análise estatística.....	169
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	169
6.3.1. Qualidade dos grãos ao longo do armazenamento.....	169
6.3.2. Qualidade do óleo bruto extraído dos grãos durante o armazenamento.....	178
6.4. CONCLUSÕES.....	182
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183

RESUMO

GONELI, André Luís Duarte, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2008. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento.** Orientador: Paulo Cesar Corrêa. Co-Orientadores: Márcio Aredes Martins e Paulo Roberto Cecon.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de determinar e modelar as propriedades físicas e mecânicas da mamona durante o processo de secagem, bem como avaliar a qualidade dos grãos e do óleo extraído da mamona durante o armazenamento. Para tanto, foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, colhidos em plantações comerciais nas cidades de Divino e Várzea da Palma, MG. Foram determinadas as propriedades higroscópicas (dessorção e adsorção) e termodinâmicas da sorção da água nos grãos, a cinética de secagem dos grãos, as principais propriedades físicas dos frutos e dos grãos (massas específicas aparente e unitária, porosidade, massa de mil grãos, esfericidade, circularidade, áreas superficial e projetada, dimensões características, contração volumétrica da massa e contração volumétrica unitária), as propriedades mecânicas dos grãos (força de ruptura, deformação específica, energia, dureza, módulo de resiliência, módulo proporcional de elasticidade, coeficientes de atrito estático e dinâmico), a resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos. Realizou-se também a avaliação da qualidade dos grãos (perda de matéria seca, condutividade elétrica e cor) e do óleo bruto extraído dos grãos de mamona (índice de peróxidos e ácidos graxos livres) durante o armazenamento em condições controladas de temperatura. Com base nos resultados obtidos, pôde-se concluir que: a) o teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona é diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento de temperatura para um mesmo valor de umidade relativa, sendo o modelo de Halsey Modificado, o que melhor se ajustou aos dados experimentais; b) com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para retirar água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, e aumento na energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção. Além disso, para um mesmo valor de teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção são maiores que os de adsorção; c) os modelos de Page, Henderson e Pabis e Midilli, são os

que melhor representam o fenômeno de secagem dos grãos de mamona; d) o coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura, apresentando valores entre $0,512 \times 10^{-10}$ e $1,564 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; e) a redução do teor de água influencia as propriedades físicas dos grãos e frutos de mamona, proporcionando: redução da massa específica aparente, massa específica unitária, porosidade e massa de mil grãos e massa de mil frutos; aumento da esfericidade e circularidade nos grãos e redução nos frutos; redução da área projetada e área superficial dos grãos e dos frutos; a redução do teor de água influencia a contração volumétrica unitária e da massa dos grãos de mamona, provocando redução dos valores em 9,0 e 14,0%, respectivamente; para os frutos, a contração volumétrica unitária e da massa foi da ordem de 46,0 e 63,0%, respectivamente; f) a redução do teor de água elevou a força necessária à ruptura, reduziu a deformação específica necessária à ruptura, reduziu a energia necessária à ruptura, aumentou a dureza e reduziu o módulo de resiliência dos grãos de mamona sob compressão uniaxial na posição natural de repouso (horizontal); g) o módulo proporcional de elasticidade aumenta com a redução do teor de água e a deformação do produto, obtendo-se valores, para a faixa de teor de água estudado, entre 46,09 a 140,01 MPa, na posição natural de repouso; h) o modelo sigmoidal, descrito por meio da série de Taylor, representa adequadamente a resistência dos grãos de mamona à compressão; os valores da tangente e secante máximas decrescem com o aumento do teor de água dos grãos de mamona; i) a redução do teor de água provoca redução dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona para todos os materiais de parede utilizados; j) o aumento na densidade do fluxo de ar provoca aumento da perda de carga na coluna de grãos de mamona; o aumento do teor de impurezas grossas provoca redução na perda de carga na camada de grãos de mamona; k) durante o armazenamento dos grãos de mamona, ocorreram perda de matéria seca, aumento da condutividade elétrica, redução de todas as variáveis analisadas para a avaliação de cor, redução dos valores do parâmetro croma e aumento da diferença de cor, sendo que estas alterações foram mais pronunciadas à medida que se elevou a temperatura de armazenamento; l) Houve aumento dos valores do índice de peróxido e da porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto extraído dos grãos de mamona com o aumento do período de armazenamento, sendo que este aumento foi mais acentuado com a elevação da temperatura de armazenagem.

ABSTRACT

GONELI, André Luís Duarte, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, February, 2008.
Variation of physical and mechanical properties and quality of castor beans (*Ricinus communis* L.) during drying and storage. Adviser: Paulo Cesar Corrêa.
Co-Advisers: Márcio Aredes Martins and Paulo Roberto Cecon.

The present work was conducted in order to determine and to model the physical and mechanical properties of castor bean during drying process, as well as to assess the quality of the extracted oil from castor beans during the storage. Castor beans of variety “Guarani” were acquired from commercial crops in the Divino and Varzea da Palma cities of Minas Gerais State. Hygroscopic properties were determined (desorption and adsorption), thermodynamics of the water sorption in grains, grain drying kinetics, the most common physical properties of the fruits and of grains (apparent and unitary specific gravity, porosity, 1000 grains weight, sphericity, circularity, surface area, projected area, size, bulk and unitary shrinkage), mechanical properties of grains (force rupture, specific deformation, energy, hardness, resilience modulus, proportional elasticity modulus, the static and dynamic friction coefficients) and air flow resistance through the grain bed. Grain quality (dry matter loss, electrical conductivity and color) and crude oil were extracted from castor beans (peroxide index and free fatty acid) during storage under controlled temperature environment. Based on the obtained results, it can be concluded that: a) the equilibrium moisture content of castor beans is directly proportional to the Relative Humidity and decreases as temperature increases for the same Relative Humidity value, where the modified Halsey model fitted best for the experimental data; b) with reduction of moisture content, the energy needed to remove water from the product increases, represented by the total values of esoteric heat of desorption, and increase energy released by adsorption of water in the product, represented by the values of the total esoteric heat of adsorption. Moreover, for the same amount of water content, values of total isotheric heat of desorption are higher than those of adsorption; c) the models of Page, Henderson and Pabis and Midilli, so that best represent the phenomenon of castor bean drying; d) coefficient of diffusion increases as temperature increases, presenting figures between 0.512×10^{-10} and $1.564 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; e) the reduction of water content affects physical properties of castor bean

fruits, providing: reduction of apparent specific gravity, unitary specific gravity, porosity and a thousand grains weight and fruits; increase the sphericity and circularity of castor beans and reduction in castor bean fruit; reduction in the projected area and surface area of grains and fruits, a reduction of water content affects the shrinkage and weight of castor beans, reducing values in order of 9.0 and 14.0%, respectively; for fruit, the unitary shrinkage and the mass was of the order of 46.0 and 63.0%, respectively; f) the reduction of the water content increased the force necessary to cause rupture, reduced specific deformation need to rupture, reduced the energy required to rupture, increased the hardness and toughness of castor beans under uniaxial compression in natural rest position (horizontal), respectively; g) the proportional modulus of elasticity increases as moisture content and deformation of the product reduces, obtaining values of moisture content ranging from 46.09 to 140.01 MPa, in natural rest position; h) the sigmoidal model, described by the Taylor series, adequately represents the strength of grains of castor beans to compression, the values of maximum tangent and secant decrease as moisture content of castor beans increases; i) as moisture content reduces, static and dynamic friction coefficient of castor beans reduces for all wall used materials j) as air flow density increases, static pressure loss in the column of castor beans increases; increasing the coarse impurities content causing reduction in static pressure loss in castor beans column; k) during storage of castor beans, occurred loss of dry matter, increase of electrical conductivity, reduction of all variables analyzed for the color evaluation, reduction of chroma parameter values and increase of color difference, and these amendments were more pronounced as storage temperature increased; l) there was an increase of values of peroxide index and of the percentage of free fatty acids in crude oil extracted from grains of castor beans as storage period increased; this increasing was more pronounced as storage temperature increased.

INTRODUÇÃO GERAL

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma planta oleaginosa de relevante importância econômica e social. É uma cultura encontrada em várias regiões do Brasil, sendo produzida tradicionalmente em pequenas e médias propriedades, gerando emprego e renda em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial, além da perspectiva de potencial energético na produção de biodiesel, tornando-se um agronegócio bastante promissor.

O Brasil foi, durante décadas, o maior produtor mundial de mamona e, ainda, o maior exportador do seu óleo. A partir de 1981 perdeu a condição de maior produtor mundial para a Índia e a partir de 1983, perdeu a segunda posição para a China (FAO, 2008). De acordo com dados da CONAB (2008), a produção brasileira de mamona na safra 2006/2007 foi de 93,7 mil toneladas, apresentando uma redução de 2,1% em relação a safra anterior (2005/2006).

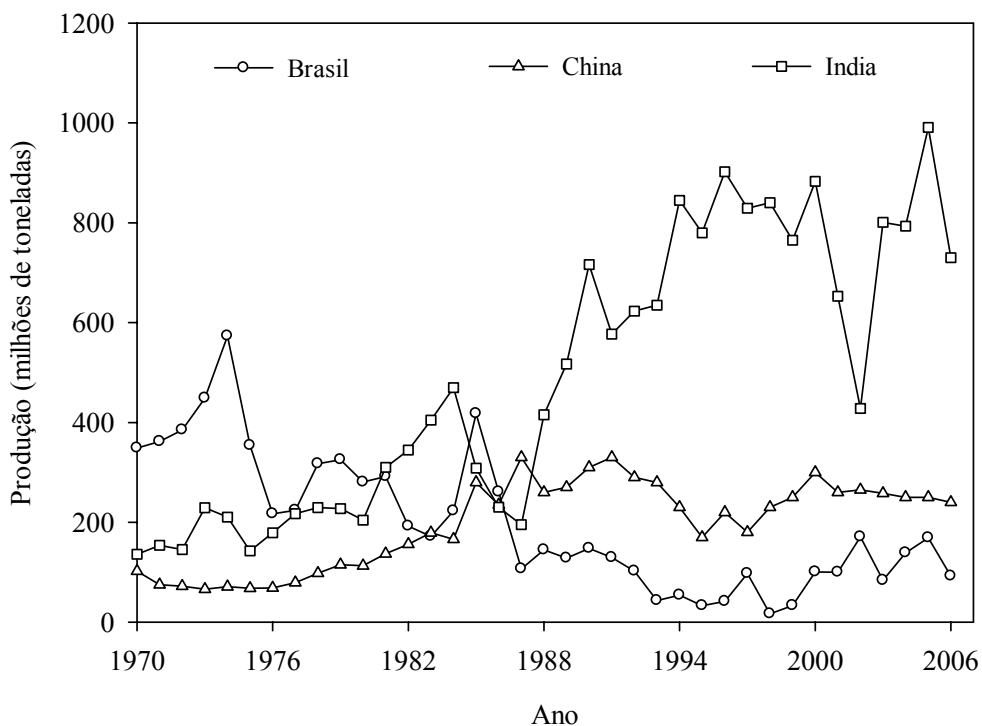


FIGURA 1. Evolução da produção de mamona do Brasil, Índia e China (Fonte: FAO, 2008).

Os grãos de mamona são constituídos de 65% de amêndoa e 35% casca em termos médios, e sua composição química muda de acordo com a variedade e a região

de cultivo. Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto a torta de mamona, que tem grande capacidade de restauração de terras esgotadas. O teor de óleo nos grãos situa-se entre 35% e 55%, sendo o padrão comercial adotado de 45% (Freire, 2001).

A extração do óleo é feita a partir do grão completo (integral com a casca) ou descascado por meio de máquinas apropriadas. O método utilizado para extrair o óleo pode ser por prensagem a frio ou a quente, ou extração por solvente (Freire, 2001).

O óleo de mamona apresenta características químicas que o diferem dos demais óleos vegetais. A principal delas deve-se ao fato de possuir, em aproximadamente 90% de sua composição, o ácido ricinoléico, um ácido graxo pouco freqüente nos óleos vegetais. O ácido ricinoléico é um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, a dupla ligação ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono. Estes grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos para a obtenção de diferentes produtos (Chierice & Claro Neto, 2001).

Inúmeras são as aplicações do óleo de mamona. Ele pode ser usado na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, como base na manufatura de cosméticos e de muitos tipos de drogas farmacêuticas. O óleo de mamona também é empregado em vários processos industriais, como a fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes, além de nylon e matéria plástica, em que tem bastante importância (Costa & Ramos, 2004).

Além dos usos citados acima, o óleo de mamona pode ser utilizado para a produção de biodiesel, combustível alternativo ao óleo diesel mineral. O biodiesel é proveniente de fontes naturais renováveis tais como óleos vegetais e gordura animal e tem grande apelo ambiental, especialmente por diminuir as emissões de gases como CO₂ e SO_x e partículas de hidrocarbonetos durante sua combustão quando comparado aos combustíveis fósseis (Abreu et al., 2004).

Segundo Freire (2001), a elevada demanda industrial pelo óleo de mamona deve-se ao fato de, em muitas de suas aplicações, não se poder substituí-lo por outros óleos vegetais, em geral, usados na alimentação.

O uso de óleos vegetais em seus mais diversos fins depende, muitas vezes, de que sua qualidade esteja assegurada, existindo, para este fim, testes de avaliação química de sua qualidade.

Os maiores problemas de qualidade dos óleos estão relacionados à sua rancificação, hidrolítica ou oxidativa, dependendo da presença de ácidos graxos livres e peróxidos, respectivamente. A ocorrência de ácidos graxos livres em óleos e gorduras é resultado da reação de hidrólise dos triglicerídeos. Um alto teor de ácidos graxos livres em óleos não só causa aumento das perdas na neutralização (uma das etapas do refino de óleos), como também é um indicador de sua baixa qualidade, de um manuseio e armazenamento impróprios ou de uma extração em condições não ideais. A causa mais comum da rancificação é a reação de oxidação. O primeiro produto formado pela oxidação de um óleo ou gordura é um peróxido (Araújo, 2004).

Diversos são os fatores que contribuem para a perda de qualidade do óleo extraído de produtos agrícolas. No caso da mamona, o beneficiamento dos frutos é um dos principais fatores limitantes tanto em relação à qualidade do óleo extraído, quanto ao crescimento da cultura, sendo uma etapa muito importante para a definição da qualidade do grão. Os grãos de mamona têm tamanhos muito variados entre diferentes cultivares, e as máquinas geralmente são reguladas para um único tamanho e, ainda assim, adaptadas de máquinas destinadas ao beneficiamento de cereais (Silva et al., 2001), gerando grande quantidade de grãos não descascados (também chamadas de marinheiros) e grãos quebrados. A indústria aceita no máximo 10% de marinheiros, pois acima disso a eficiência de extração de óleo é comprometida. A quebra do produto é a principal causa da acidificação do óleo, comprometendo sua qualidade.

Considerando a necessidade de melhorias tecnológicas no processamento pós-colheita, objetivando produtos de maior qualidade, o conhecimento das propriedades físicas de produtos agrícolas é de fundamental importância para uma correta conservação e para o dimensionamento e operação de equipamentos para as principais operações pós-colheita de produtos agrícolas. A fim de minimizar os custos de produção para maior competitividade e melhoria da qualidade do produto processado, a determinação e o conhecimento do comportamento das propriedades físicas dos frutos e grãos da mamona são os principais fatores que contribuem para o adequado desenvolvimento de processos e simulações que visem ao aperfeiçoamento do sistema produtivo dessa cultura.

Informações a respeito do tamanho, volume, porosidade e massa específica, entre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande

importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares. Juntamente com o teor de água, a massa específica, a porosidade e o volume são parâmetros utilizados para determinar as condições de secagem e armazenagem de produtos agrícolas e, conseqüentemente, possibilitar a predição de perdas de qualidade do material até o momento de sua comercialização.

A secagem dos produtos agrícolas é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e estabilidade. Assim, a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento. Dessa maneira, a secagem constitui uma operação fundamental entre as técnicas envolvidas na conservação das qualidades desejáveis de produtos de origem vegetal colhidos com alto teor de água.

O fenômeno de redução do teor de água de grãos envolve simultaneamente processos de transferência de calor e massa que podem alterar de forma substancial sua qualidade, dependendo do método e das condições de secagem (Hall, 1980).

As mudanças volumétricas dos produtos devido à sua desidratação são relatadas como as principais causas das alterações das propriedades físicas mais importantes dos produtos agrícolas (Ratti, 1994; Sokhansanj & Lang, 1996).

Ratti (1994) e Zogzas et al. (1994) observaram que a contração volumétrica de produtos vegetais durante a secagem não é função exclusiva do teor de água, sendo também dependente das condições do processo e da geometria do produto.

Para a correta realização das operações de secagem e armazenagem torna-se necessário o conhecimento das relações existentes entre a temperatura e a umidade relativa do ar e as condições desejáveis de conservação do produto. É muito importante, para garantir a qualidade do produto final, que a mamona seja armazenada em locais secos e, principalmente, com baixos teores de umidade. Do contrário, o desenvolvimento de microrganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas que depreciam a qualidade do produto e subprodutos, dificultando sua comercialização.

Todos os produtos agrícolas têm capacidade de ceder água para o ambiente ou de absorvê-la, convergindo, constantemente, para uma relação de equilíbrio entre o seu teor de água e o ar ambiente. Segundo Sokhansanj e Lang (1996), o teor de água de equilíbrio, também chamado de equilíbrio higroscópico, é o teor de água no qual a pressão de vapor d'água no produto é igual à do ar que o envolve.

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

O comportamento higroscópico de diversos produtos agrícolas tem sido estudado por vários autores que descrevem métodos diferenciados para expressar o teor de água de equilíbrio em função da temperatura e umidade relativa do ar (isotermas de sorção). Entretanto, para o estabelecimento de isotermas que representem essa relação de equilíbrio, são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que nenhum modelo teórico desenvolvido tem sido capaz de prever com precisão o teor de água de equilíbrio para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar.

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

Para efeito de comercialização, a armazenagem sob condições adequadas apresenta a vantagem de possibilitar ao produtor suprir o mercado em épocas de escassez e com preços mais compensadores (Baez, 1993).

Apesar de ser uma cultura que vem merecendo uma maior atenção por parte de pesquisadores e do governo, com a possibilidade de sua utilização como matéria-prima para a produção de biodiesel, ainda são incipientes, ou na maioria das vezes, inexistentes, as informações tecnológicas, principalmente no tocante a fatores pós-colheita e suas interações com a qualidade dos grãos e do óleo de mamona.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.209, p.29-33, 2004.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa: Editora UFV, 2004. 416 p.

BAEZ, J.E.A. **Efeito de um equipamento modificador de atmosfera na conservação de grãos de milho**. 1993. 51 p. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.

CHEN, C. Factors which effect equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transactions of the ASAE**, v.43, p.673-683, 2000.

CHIERICE, G.O., CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.

CONAB. (2008). **Acompanhamento da Safra 2006/2007**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 12/02/2008.

COSTA, H.M.; RAMOS, V.D. Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, p.46-50, 2004.

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

FAO. (2008). **FAO Statistical Databases**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 13/03/2008.

FREIRE, R. M.M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M. P.; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.

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

RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v.23, p.91-105, 1994.

SILVA, O.R.R.F.; CARVALHO, O.S.; SILVA, L.C. Colheita e descascamento. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.

SOKHANSANJ, S.; LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.63, p.129-136, 1996.

ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B.; KOURIS, D.M. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. **Drying Technology**, v.12, p.1653-1666, 1994.

CAPÍTULO 1

ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DA ÁGUA EM GRÃOS DE MAMONA

1.1. INTRODUÇÃO

Para as operações de secagem e armazenagem, torna-se necessário o conhecimento das relações entre a temperatura e a umidade relativa do ar e as condições desejáveis de conservação do produto. Com o intuito de garantir a qualidade do produto final, é muito importante que a mamona seja armazenada em locais secos e, principalmente, com baixos teores de água. Do contrário, o desenvolvimento de microrganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas que alteram a qualidade do produto e subprodutos, reduzindo seu valor comercial.

Os grãos de mamona, assim como a maioria dos produtos agrícolas, possuem a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente. Se o teor de água aumenta, o risco de desenvolvimento de fungos torna-se maior, comprometendo a qualidade do produto. Por outro lado, a redução do teor de água promove perdas econômicas devido à perda de massa do produto (Yazdani et al., 2006). Essas mudanças no teor de água prosseguem até que o produto entre em equilíbrio com as condições do ar que o circunda.

O teor de água de qualquer produto, quando em equilíbrio com o ambiente de armazenamento, é chamado de teor de água de equilíbrio ou equilíbrio higroscópico. O teor de água de equilíbrio é útil na determinação da perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa, relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas (Ghodake et al., 2007). O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto iguala-se à pressão parcial de vapor do ar que o envolve.

A presença da água no produto pode ser medida de diferentes formas, mas nem todos os métodos indicam a disponibilidade da água para os microrganismos, uma vez que nem toda a água do produto está igualmente disponível. A disponibilidade de água em materiais higroscópicos, tais como sementes, grãos, frutos e derivados, é mais bem indicada pela atividade de água (a_w) ou pelo teor de água de equilíbrio com a umidade

relativa do ar ambiente. A atividade de água e a umidade relativa, no equilíbrio, são numericamente iguais (Brooker et al., 1992).

A relação entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio para uma temperatura específica pode ser expressa por modelos matemáticos. As representações gráficas destes modelos são denominadas isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico. Existem mais de 200 modelos propostos na literatura para representar o fenômeno do equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos (Mulet et al., 2002). A descrição das isotermas de sorção dos produtos agrícolas pode ser feita por mais de um modelo de equilíbrio higroscópico. Os principais critérios usados na seleção dos modelos são o grau de ajuste aos dados experimentais e a simplicidade do modelo (Furmaniak et al., 2007). O modelo selecionado para representar as isotermas de sorção de um determinado produto será específico para este produto, não devendo ser usado para representação de outra espécie de produto, o que pode incorrer em erros.

As isotermas de sorção dos produtos agrícolas representam as propriedades higroscópicas integradas de vários constituintes que fazem parte destes produtos. Uma vez que estas propriedades de sorção podem mudar em consequência das interações químicas e físicas induzidas por processos de calor ou outros tipos de pré-tratamentos, torna-se difícil que apenas um modelo possa descrever exatamente a isoterma de sorção em toda a faixa de umidade relativa e para vários tipos de alimentos (Chirife & Iglesias, 1978).

A composição química do produto influencia diretamente o processo de sorção de água. Segundo Brooker et al. (1992), grãos com elevado teor de óleo adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de carboidratos. Além disso, o cultivar, o grau de maturidade e as condições físicas e sanitárias, bem como a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (adsorção ou dessorção), também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio de produtos higroscópicos (Chen, 2000b; Fan et al., 2000).

O teor de água de equilíbrio de um material higroscópico, para determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar, é dependente do caminho utilizado para atingir este equilíbrio. Assim, para uma mesma umidade relativa do ar, pode haver duas umidades relativas de equilíbrio dependendo das condições experimentais (adsorção ou dessorção). Isso uma vez que o material pode estar com teor de água menor ou maior que o de equilíbrio para as condições do ambiente. A diferença entre os

valores de teor de água obtidos por dessorção e por adsorção é denominada histerese (Wolf et al., 1972).

De acordo com Ayranci e Duman (2005), as curvas de equilíbrio higroscópico ou isotermas de sorção são importantes para definir limites de desidratação do produto, bem como estimar as mudanças de teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente. Além disso, permitem definir os teores de água adequados para que não ocorra o início da atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto. As isotermas de sorção podem ainda, por meio das isotermas de equilíbrio higroscópico, determinar a demanda de energia necessária ao processo de secagem, representada pelos valores do calor isostérico de sorção (Wang & Brennan, 1991).

O calor isostérico líquido (q_{st}) é definido como a quantidade total de energia para a sorção da água no produto menos o calor latente de vaporização da água livre, a uma dada temperatura do sistema (Tsami et al., 1990). O calor de adsorção é uma medida da energia liberada na sorção da água no produto, enquanto o calor de dessorção representa o requerimento de energia necessário para a quebra das forças intermoleculares entre as moléculas de vapor de água e a superfície adsorvente (Rizvi, 1995). Assim, o calor de sorção é considerado um indicativo das forças intermoleculares de atração entre os locais de sorção e o vapor de água (Wang & Brennan, 1991).

As isotermas de sorção da água e o calor isostérico de sorção para produtos secos são essenciais para a modelagem de diversos processos agroindustriais e para seu armazenamento. Essas propriedades podem ser usadas para estimar o requerimento de energia para a secagem dos produtos agrícolas, além de prover informações importantes a respeito dos mecanismos de sorção e interação entre os componentes do produto e a água (Gabas et al., 2000; Mulet et al., 1999; Fasina et al., 1997).

O cálculo do consumo de energia durante a secagem exige o conhecimento do calor isostérico de sorção para uma faixa variada de teor de água de equilíbrio do produto. Para os mais diferentes tipos de produtos, os cientistas têm estudado a variação desta propriedade termodinâmica em função do teor de água de equilíbrio (Ghodake et al., 2007; Fasina, 2006; Yazdani et al., 2006; Ayranci & Duman, 2005; Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004; Mulet et al., 2002).

A aplicação da termodinâmica, em processos de sorção, vem sendo utilizada para a compreensão das propriedades da água e o cálculo do requerimento de energia nos processos de equilíbrio decorrentes da transferência de calor e de massa em

sistemas biológicos. As propriedades termodinâmicas da sorção fornecem uma melhor compreensão do estado de equilíbrio da água com a vizinhança em função da temperatura e umidade relativa (Fasina, 2006). Estas propriedades fornecem informações a respeito da afinidade do sorvente pela água e da espontaneidade do processo de sorção. Além disso, permitem definir o conceito de ordem e desordem existente em sistemas água-sorvente. As funções termodinâmicas podem ser calculadas a partir das isotermas de sorção, facilitando assim a interpretação das propriedades termodinâmicas (Rizvi & Benado, 1984).

Propriedades termodinâmicas, como entalpia e entropia, são necessárias para delinear o trabalho e para o entendimento qualitativo do estado da água na superfície do alimento. Variações de entalpia fornecem uma medida da variação de energia do processo de interação entre as moléculas de água e o sorvente. A entropia pode estar associada à ligação ou repulsão das forças no sistema, estando associada ao arranjo espacial da relação água-sorvente. Assim, a entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-sorvente (McMinn et al., 2005).

A energia livre de Gibbs indica a espontaneidade energética da interação água-sorvente, fornecendo uma medida da disponibilidade de energia do processo. Se o valor desta propriedade for negativo, o processo é espontâneo; se for positivo, o processo será não-espontâneo (Apostolopoulos & Gilbert, 1990). Mudanças na energia livre de Gibbs, durante a troca de água entre o produto e o meio, caracterizam a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida (sorvente) ou vice-versa. Esta quantidade pode ser considerada uma medida do trabalho realizado pelo sistema no processo de dessorção ou de adsorção. O equilíbrio termodinâmico será alcançado quando o gradiente de energia livre for zero (Nayak & Pandey, 2000).

A compensação entalpia-entropia, aplicada primeiramente por Bell (1937), é uma teoria que tem sido extensamente considerada no estudo dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo de sorção da água (Beristain et al., 1996; Madamba et al., 1996). A compensação entalpia-entropia é uma importante ferramenta para reconhecer os diferentes mecanismos de sorção da água em diferentes condições, tais como os processos de secagem (Rizvi, 1995). A teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética (McMinn et al., 2005) tem sido intensamente investigada para diferentes processos físico-químicos (McMinn et al., 2005; Telis-Romero et al., 2005; Moyano & Zuniga, 2004; Liu & Guo, 2001; Gabas et al., 2000; Beristain et al., 1996; Aguerre et al., 1986; Ferro-Fontan et al., 1982; Petersen, 1964; Leffler, 1955).

Ferro-Fontan et al. (1982) sugeriram a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia para a sorção da água em alguns alimentos.

Segundo Liu e Guo (2001), para uma série de compostos estruturalmente relacionados sob uma definida reação química, mudanças paralelas na entalpia e entropia normalmente são encontradas. Desta forma, a teoria da compensação permite verificar se haverá maior interação molecular ou ligação entre as moléculas devido à redução na liberdade ou à ligação das moléculas no sistema, gerando maior organização ou ordem neste sistema (relacionadas à entalpia) em detrimento de uma desorganização e uma maior liberdade das moléculas no sistema (relacionadas à entropia). Este é o chamado efeito compensação entalpia-entropia (Leffler, 1955; Petersen, 1964).

Diante da importância do conhecimento da higroscopicidade dos produtos agrícolas, bem como da interação da água com o produto, este trabalho teve como objetivo determinar as isotermas de sorção dos grãos de mamona, obtidas por dessorção e adsorção, para diversas condições de temperatura e umidades relativas do ar, além de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, analisando o fenômeno da Histerese. As propriedades termodinâmicas da sorção da água, em função do teor de água de equilíbrio, também serão determinadas e avaliadas.

1.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona, pelos processos de dessorção e adsorção, foi utilizado o método dinâmico-gravimétrico. Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Divino, MG. A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo local, a fim de evitar influência sobre os resultados. Os frutos contendo os grãos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos foram homogeneizados e colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade para ser imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises posteriores.

As análises dos processos de adsorção e dessorção foram feitas com grãos retirados manualmente dos frutos, apresentando um teor de água de aproximadamente 82% (b.s.), sendo estes grãos utilizados para a análise do processo de dessorção.

Para a análise do processo de adsorção, um lote da mesma variedade e do mesmo talhão foi colhido quando os grãos apresentavam um teor de água de aproximadamente 7% (b.s.). Após a debulha manual dos frutos, os grãos foram secos em estufa de circulação forçada, a uma temperatura de 80°C, até que atingissem um teor de água em torno de 2,5% (b.s.).

Em todos os processos de sorção (dessorção e adsorção), utilizaram-se diferentes condições de temperatura (25, 35, 45 e 55 °C ± 1°C) e umidade relativa (entre 37 e 87% ± 2%), até que o produto atingisse o teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada.

As condições experimentais para realização dos testes foram fornecidas por uma unidade condicionadora de atmosfera de fabricação da empresa Aminco, modelo Aminco-Aire. Foram colocadas no interior do equipamento bandejas removíveis com fundo telado para permitir a passagem do ar através da amostra, contendo cada uma 50g de produto. O fluxo de ar foi monitorado com o auxílio de um anemômetro de lâminas rotativas e mantido em torno de 4 m³ s⁻¹ m⁻². A temperatura e a umidade relativa foram monitoradas por meio de psicrômetro instalado próximo às bandejas contendo as amostras.

As bandejas contendo o produto foram pesadas periodicamente e o teor de água de equilíbrio higroscópico foi atingido quando a variação da massa dos recipientes permaneceu constante. Os teores de água do produto foram determinados pelo método gravimétrico em estufa a 105 ± 1°C, durante 24 horas, em duas repetições (Brasil, 1992).

Foram ajustados, aos dados experimentais do teor de água dos grãos de mamona, os modelos matemáticos freqüentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas, cujas equações estão apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1. Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de higroscopicidade de produtos agrícolas.

Designação do modelo	Modelo	
Chung Pfof	$M_e = a - b \ln[-(T + c) \ln(UR)]$	(1)
Copace	$M_e = \exp[a - (b T) + (c UR)]$	(2)
Halsey Modificado	$M_e = \left[\frac{\exp(a - b T)}{-\ln(UR)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(3)
Henderson Modificado	$M_e = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-a(T + b)} \right]^{\frac{1}{c}}$	(4)
Oswin Modificado	$M_e = (a + b T) \left[\frac{UR}{1 - UR} \right]^{\frac{1}{c}}$	(5)
GAB Modificado	$M_e = \frac{a b \left(\frac{c}{T} \right) UR}{\left\{ [1 - b UR] \left[1 - b UR + b \left(\frac{c}{T} \right) UR \right] \right\}}$	(6)

em que:

M_e : teor de água de equilíbrio, % b.s.;

UR : umidade relativa, decimal;

T : temperatura, °C; e

a, b, c : coeficientes que dependem do produto e das condições do ar.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, realizou-se a análise de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 6.0[®]. Os modelos foram selecionados considerando a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 1% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e do desvio padrão da estimativa (SE), além da verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10% como um dos critérios para seleção dos modelos, de acordo com Mohapatra e Rao (2005). O erro médio relativo e o desvio padrão da estimativa foram calculados pelas Equações 7 e 8, respectivamente.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (8)$$

em que:

Y: valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

Os resíduos, que são a diferença entre os valores observados experimentalmente pelos valores estimados pelos modelos, foram representados em gráficos em função dos valores estimados de teor de água de equilíbrio. Um modelo é considerado aceitável se os valores dos resíduos se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero, indicando que os resultados não são tendenciosos. Se as distribuições dos resíduos formam figuras geométricas ou tendem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada como tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

Após a seleção do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi feita a análise do fenômeno da histerese, obtido pela diferença entre os teores de água de equilíbrio obtidos por dessorção e adsorção.

O calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial) foi calculado a partir da equação de Clausius-Clayperon (Iglesias e Chirife, 1976).

$$\frac{\partial \ln(aw)}{\partial T_a} = \frac{\Delta h_{st}}{R T_a^2} \quad (9)$$

em que:

aw : atividade de água, decimal;

T_a : temperatura, K;

Δh_{st} : calor isostérico líquido de sorção, kJ.kg^{-1} ; e
 R : constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Integrando a Equação (9) e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, o calor isostérico líquido de sorção, para cada teor de umidade de equilíbrio, foi determinado conforme a equação a seguir (Wang & Brennan, 1991):

$$\ln(aw) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right)\frac{1}{T_a} + C \quad (10)$$

onde C é uma constante do modelo. Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir da equação de melhor ajuste aos dados do teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona.

O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , foi obtido pela soma do calor isostérico líquido de sorção e do calor latente de vaporização da água livre (L).

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = A \exp(-B M_e) + L \quad (11)$$

onde A e B são coeficientes do modelo. O calor latente de vaporização da água livre (L), em kJ kg^{-1} , necessário ao cálculo de Q_{st} , foi obtido pela temperatura média (T) na faixa em estudo, em $^{\circ}\text{C}$, segundo a equação:

$$L = 2502,2 - 2,39 T \quad (12)$$

A entropia diferencial de sorção foi calculada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz mostrada a seguir (Rizvi, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (13)$$

em que:

ΔS : entropia diferencial de sorção ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

ΔG : energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}).

A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\Delta G = R T_a \ln(aw) \quad (14)$$

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhadas de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação (14) na (13) e rearranjando, teremos:

$$\ln(aw) = \frac{\Delta h_{st}}{R T_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Os valores da entalpia diferencial e os valores de entropia diferencial de sorção foram calculados a partir da Equação (15). Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir da equação de melhor ajuste aos dados de teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona.

Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) foram correlacionados pela equação (Beristain et al., 1996):

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (16)$$

em que:

T_B : temperatura isocinética (K);

ΔG_B : energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg^{-1}).

A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção (Beristain et al., 1996). Para confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção, que é definida como (Krug et al., 1976a; 1976b):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (17)$$

em que:

- T_{hm} : média harmônica da temperatura (K);
- n : número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976a; 1976b), a compensação química linear ou teoria da compensação só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Um intervalo de confiança aproximado, $(1-\alpha)100\%$, para a temperatura isocinética foi calculado pela seguinte equação:

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{\text{Var}(T_B)} \quad (18)$$

onde,

$$\hat{T}_B = \frac{\sum (\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}}) (\Delta S - \overline{\Delta S})}{\sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (19)$$

e,

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum \left(\Delta h_{st} - \overline{\Delta G_B} - \hat{T}_B \Delta S \right)^2}{(m-2) \sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (20)$$

em que:

- m : Número de pares de dados de entalpia e entropia;
- $\overline{\Delta h_{st}}$: entalpia média, kJ kg^{-1} ;
- $\overline{\Delta S}$: entropia média kJ kg^{-1} .

Se a média harmônica da temperatura T_{hm} se encontra dentro do intervalo calculado da temperatura isocinética T_B , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais e não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação (Beristain et al., 1996). Neste

trabalho, adotou-se um intervalo de confiança para a temperatura isocinética T_B de 95% em toda a faixa de dados observados.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Tabelas 2 e 3, estão os parâmetros dos modelos ajustados aos dados do teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona, obtidos, respectivamente, por dessorção e adsorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar, bem como seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2), desvio-padrão da estimativa (SE) e erro médio relativo (P).

TABELA 2. Estimativas dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona, obtidos por dessorção.

Modelo	Parâmetros	R^2 (%)	SE (% b.s.)	P (%)	Distribuição dos resíduos
Chung Pfost	a = 27,6764	94,23	1,0021	7,9937	Tendencioso
	b = 5,5529				
	c = 26,4855				
Copace	a = 1,0716	96,11	0,8231	6,6688	Tendencioso
	b = 0,0107				
	c = 2,3624				
Halsey Modificado	a = 3,6311	97,65	0,6373	4,5986	Aleatório
	b = 0,0167				
	c = 1,7796				
Henderson Modificado	a = $8,78 \times 10^{-4}$	96,50	0,7803	6,5432	Tendencioso
	b = 43,8799				
	c = 1,2231				
Oswin Modificado	a = 9,0173	97,66	0,6394	4,4979	Aleatório
	b = -0,0638				
	c = 2,1239				
GAB Modificado	a = 6,1590	94,49	0,9791	8,5615	Tendencioso
	b = 0,7803				
	c = 95,4824				

TABELA 3. Estimativas dos parâmetros dos modelos de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona, obtidos por adsorção.

Modelo	Parâmetros	R ² (%)	SE (% b.s.)	P (%)	Distribuição dos resíduos
Chung Pfof	a = 18,1100	96,87	0,4114	4,7921	Tendencioso
	b = 3,2058				
	c = 37,4229				
Copace	a = 1,0507	97,44	0,3722	4,1002	Tendencioso
	b = 0,0069				
	c = 1,7751				
Halsey Modificado	a = 4,0932	97,88	0,3387	3,4379	Aleatório
	b = 0,0140				
	c = 2,3129				
Henderson Modificado	a = 4,78 x 10 ⁻⁴	97,42	0,3734	4,2635	Tendencioso
	b = 56,1358				
	c = 1,6276				
Oswin Modificado	a = 6,7476	98,14	0,3169	3,4472	Aleatório
	b = -0,0341				
	c = 2,7782				
GAB Modificado	a = 4,3971	95,94	0,4687	5,4516	Tendencioso
	b = 0,7204				
	c = 228,5399				

Nas Tabelas 2 e 3, observa-se que os modelos matemáticos utilizados para descrever a higroscopicidade dos grãos de mamona apresentaram significância dos seus parâmetros de regressão ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t, valores do coeficiente de determinação (R²) superiores a 94% e valores reduzidos do erro médio relativo e do desvio-padrão da estimativa. Uma vez que todos os modelos testados apresentaram valores do erro médio relativo (P) menores que 10%, indicando boa adequação do modelo em explicar o fenômeno em estudo (Mohapatra & Rao, 2005), a seleção do modelo que melhor representasse a higroscopicidade dos grãos foi feita baseando-se na aleatoriedade da distribuição dos resíduos e da menor magnitude do desvio-padrão da estimativa (SE). De acordo com Draper e Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade um determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do desvio-padrão da estimativa.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, verifica-se que, dentre os seis modelos testados, os modelos de Halsey modificado e Oswin modificado apresentaram os menores valores do erro médio relativo e do desvio-padrão da estimativa, além do maior valor do coeficiente de determinação, apresentando magnitudes dos parâmetros de ajuste similares. Os demais modelos, Chung Pfof, Copace, Henderson Modificado e GAB Modificado, apresentaram os piores ajustes quando comparados aos modelos de Halsey Modificado e Oswin Modificado.

Nas Figuras 1 e 2, são apresentadas as tendências de distribuição de resíduos para os diversos modelos testados em função dos valores estimados para o teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona. Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais e os valores estimados por cada modelo.

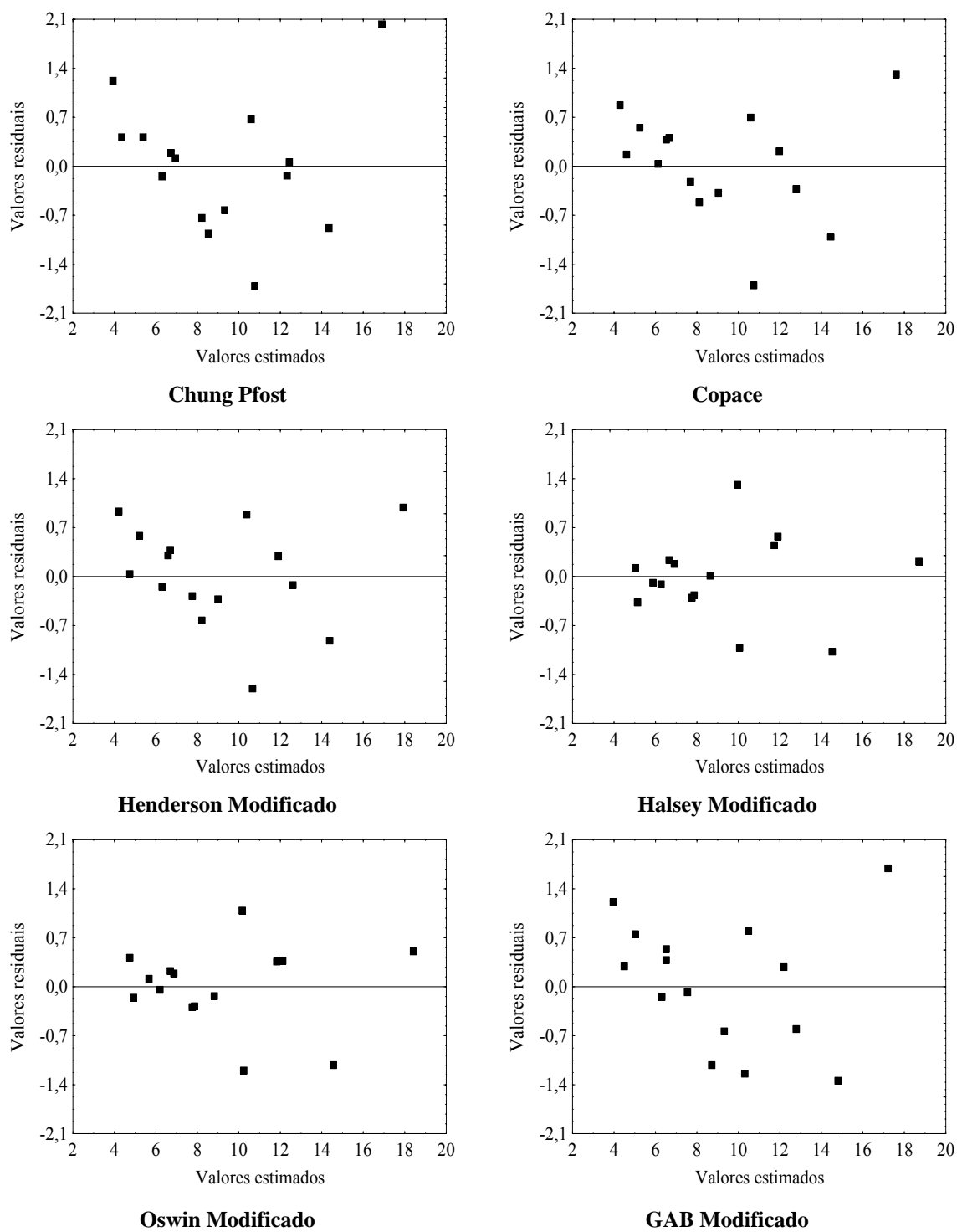


FIGURA 1. Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de desorção dos grãos de mamona.

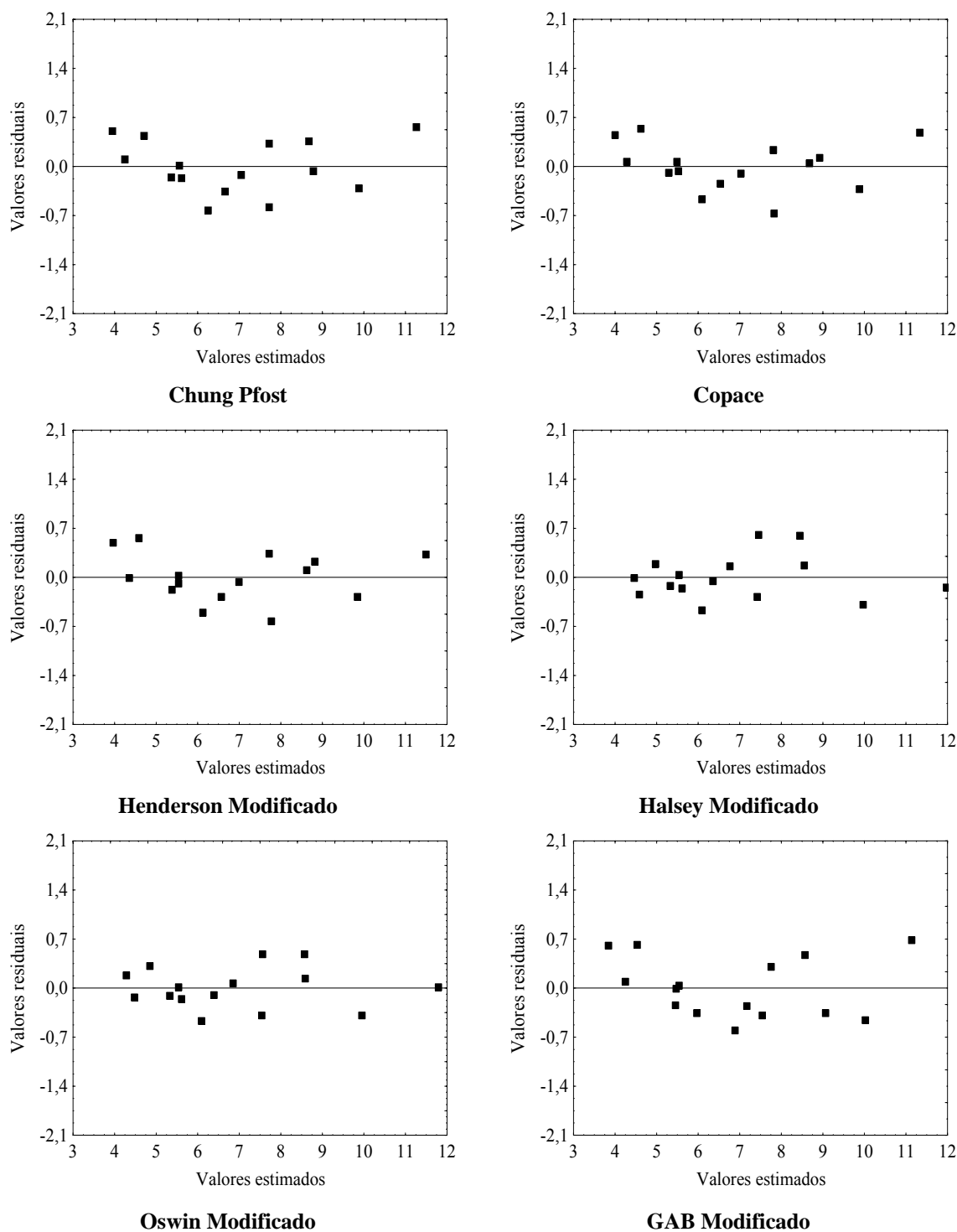


FIGURA 2. Distribuição dos resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção dos grãos de mamona.

A análise dos resíduos provenientes dos modelos testados revelou que apenas os modelos de Halsey Modificado e Oswin Modificado apresentaram tendência aleatória de distribuição dos resíduos, quando comparado com os demais modelos, indicando ajuste mais adequado ao fenômeno de higroscopicidade. Assim, segundo os

instrumentos estatísticos utilizados neste estudo, observa-se que os modelos de Halsey Modificado e Oswin Modificado podem ser recomendados para a estimativa do teor de água de equilíbrio dos grãos de mamona. Dentre estes, o modelo de Halsey Modificado foi o que, em geral, apresentou os melhores resultados para dessorção e adsorção, sendo o modelo recomendado para a representação do teor de água de equilíbrio dos grãos de mamona, obtido por dessorção e adsorção. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Chen (2000a), que também recomendou o modelo de Halsey Modificado para a representação do teor de água de equilíbrio, por dessorção e adsorção, dos grãos de amendoim.

Giner e Gely (2005), estudando a higroscopicidade de sementes de girassol, concluíram que o modelo de Halsey Modificado, com três parâmetros e que inclui o efeito da temperatura, é o que melhor representa as isotermas de dessorção deste produto. Segundo estes autores, o modelo de Halsey Modificado permite uma melhor representação de isotermas de sorção de oleaginosas, uma vez que reproduz o aumento abrupto do teor de água para valores elevados de umidade relativa, que é uma característica dos grãos oleaginosos.

Nas Figuras 3 e 4, são apresentados os resultados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de mamona, obtidos por dessorção e adsorção, respectivamente, bem como suas isotermas calculadas pelo modelo de Halsey Modificado.

Observa-se nas Figuras 3 e 4 que as curvas de equilíbrio higroscópico obtidas por dessorção e adsorção apresentaram-se com o formato sigmoidal, típico para muitos produtos agrícolas (Aviara et al., 2004; Corrêa et al., 2005; Resende et al., 2006; Furmaniak et al., 2007; Iguaz & Vírveda, 2007). Também é possível observar nestas figuras a elevada concordância entre os resultados experimentais e estimados pelo modelo de Halsey Modificado em toda a faixa de umidade relativa e temperaturas utilizadas. Assim, a partir destas isotermas, pode-se manejar adequadamente o produto visando à manutenção de seu teor de água nos níveis recomendados para um armazenamento seguro.

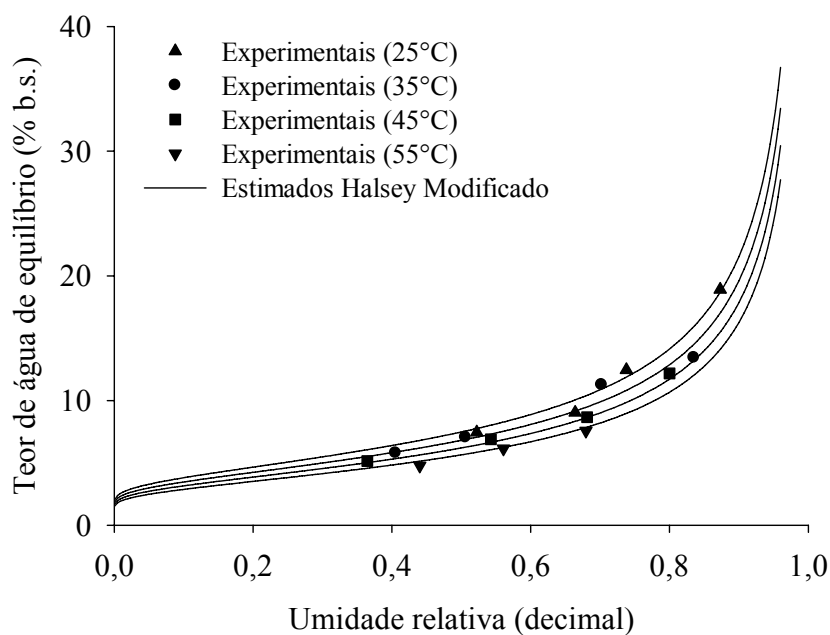


FIGURA 3. Valores observados e estimados, pelo modelo de Halsey Modificado, do teor de água de equilíbrio dos grãos de mamona, obtidos por dessorção.

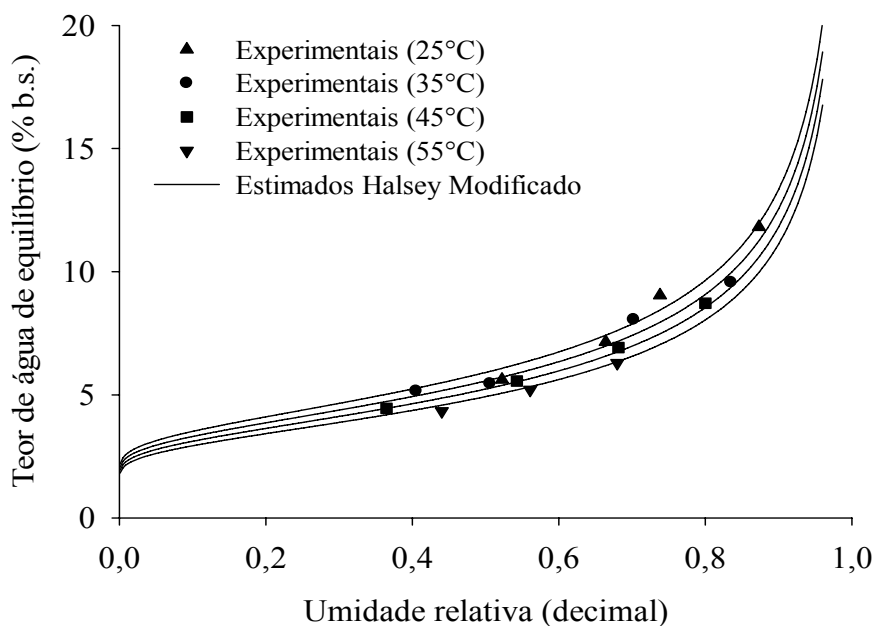


FIGURA 4. Valores observados e estimados, pelo modelo de Halsey Modificado, do teor de água de equilíbrio dos grãos de mamona, obtidos por adsorção.

Nas Figuras 3 e 4, também é possível observar o efeito da temperatura sobre as isotermas de dessorção e adsorção dos grãos de mamona, uma vez que, com o aumento

da temperatura para um valor constante de umidade relativa, ocorre redução do teor de água de equilíbrio dos grãos, indicando baixa higroscopicidade dos grãos de mamona a elevadas temperaturas. Esta tendência provavelmente se deve à redução no número de locais de sorção ativos para a ligação da água, como resultado de mudanças físicas e químicas no produto induzidas pela temperatura (Mazza & LeMaguer, 1980). Além disso, o aumento da temperatura pode também provocar mudanças nas isotermas, promovendo aumento dos valores de umidade relativa para um mesmo teor de água de equilíbrio, tornando o produto mais susceptível a perdas por microorganismos (Rockland, 1969).

Segundo Palipane e Driscoll (1992), com o aumento da temperatura, as moléculas de água atingem maiores níveis de energia, tornando-se termodinamicamente menos estáveis e, assim, permitindo que ocorra quebra da ligação entre a água e os locais de sorção, reduzindo o teor de água do produto. À medida que a temperatura varia, a excitação das moléculas, bem como a distância e, por conseguinte, a atração entre as moléculas, também variam. Isso faz com que a quantidade de água sorvida mude à medida que ocorre variação na temperatura a uma dada umidade relativa (Mohsenin, 1986).

Na Figura 5, são apresentadas as isotermas de dessorção e adsorção, estimadas pelo modelo de Halsey Modificado, para uma mesma temperatura. Nesta figura, podemos observar que os valores do teor de água de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção são maiores que os de adsorção, evidenciando o fenômeno da histerese na faixa de temperatura estudada.

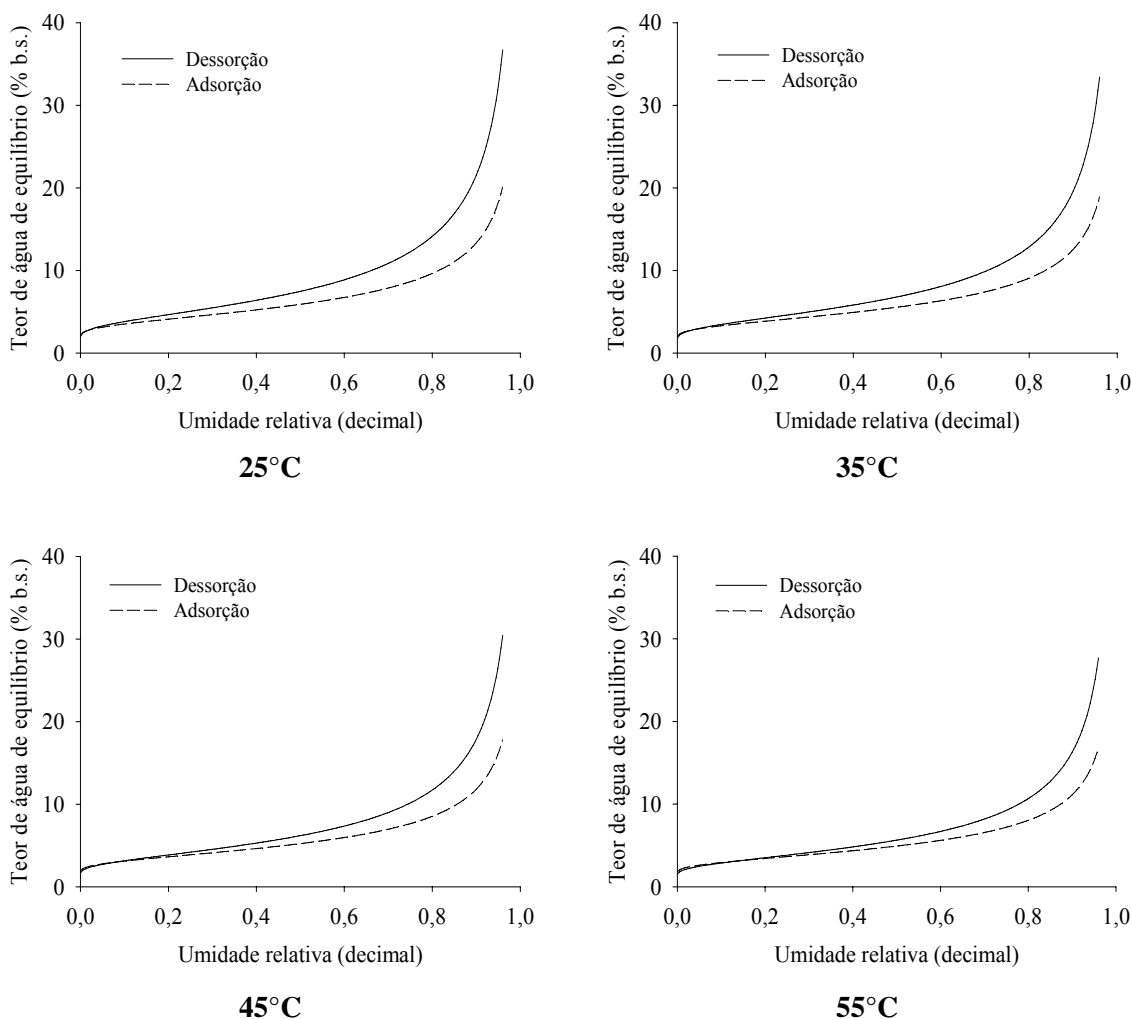


FIGURA 5. Valores estimados das isotermas de dessorção e adsorção, evidenciando o efeito da histerese.

Diversos autores explicam o fenômeno da histerese. Al Hodali (1997) considerou a rigidez da estrutura de um poro conectado, ao seu redor, por pequenos capilares. Durante a adsorção, o capilar começa a se encher em consequência do aumento da umidade relativa, quando o poro se encontra vazio. Quando a pressão parcial de vapor de água do ar se torna mais alta do que a pressão do vapor no capilar, a água move-se para o interior do poro. Na dessorção, o poro encontra-se inicialmente saturado. A difusão da água, da periferia para a superfície do grão, ocorre somente quando a pressão parcial de vapor do ar circundante se torna menor que a pressão do vapor dentro do capilar. Como o sistema de poros possui geralmente uma grande variedade de diâmetros capilares, diferenças entre a adsorção e a dessorção são então observadas (Lahsasni et al., 2004).

Uma das teorias mais utilizadas para explicar o fenômeno da histerese sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção da estrutura molecular do material estão quase todos completos com água adsorvida. Após a secagem, os locais de sorção disponíveis vão se reduzindo junto com o encolhimento do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura (Mohsenin, 1986). Uma vez que a etapa do mecanismo de transferência de massa limitante é a difusão de água nos capilares do produto, durante o encolhimento ocorre redução do diâmetro do poro. Poros mais finos levam a uma taxa de transferência de massa menor, o que leva a uma velocidade de retirada de água cada vez menor, nos momentos finais da dessorção ou no início da adsorção.

Ainda de acordo com a Figura 5, pode-se observar que, para valores de umidade relativa constantes, os valores da diferença entre os teores de água obtidos por dessorção e a adsorção decrescem com o aumento da temperatura, indicando dependência do fenômeno da histerese pela temperatura. Estes resultados estão em concordância com os encontrados por Wolf et al. (1972), trabalhando com grãos de arroz e por Tarigan et al. (2006), trabalhando com nozes e sementes de “*nogueira de iguape*” (*Aleurites moluccana*).

Na Figura 6, são apresentados os valores do calor isostérico integral de dessorção e adsorção, em kJ kg^{-1} , em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.). O calor isostérico integral de dessorção e adsorção dos grãos de mamona para diferentes teores de água de equilíbrio foi determinado usando-se as Equações 10 e 11, além do modelo de Halsey Modificado, que obteve o melhor ajuste entre todos os testados para os teores de água de equilíbrio higroscópico na faixa de temperatura de 25 a 55°C. Para o calor isostérico integral (Q_{st}), foram adicionados, aos valores do calor isostérico líquido ou entalpia diferencial (Δh_{st}), o valor do calor latente de vaporização da água livre (L), que representa a menor quantidade de energia necessária para evaporar a água, calculado para temperatura de 40 °C, que é a temperatura média utilizada neste trabalho, resultando em um valor de 2406,60 kJ kg^{-1} .

Na Figura 6, observa-se que, com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, e aumento na energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção. O elevado valor de calor isostérico integral de sorção para baixos valores de teor de água pode ser explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície adsorvente de um determinado produto. Em estágios iniciais de sorção (baixos teores de

água), existem locais (sítios) polares de sorção altamente ativos, de elevada energia de interação, na superfície adsorvente, que são cobertos com moléculas de água formando uma camada monomolecular (Al-Muhtaseb et al., 2004). À medida que as moléculas de água vão se ligando quimicamente aos locais de sorção altamente ativos, a sorção passa a ocorrer em locais menos ativos (elevados teores de água), com menor energia de interação e, conseqüentemente, menor calor isotérico de sorção (Wang & Brennan, 1991).

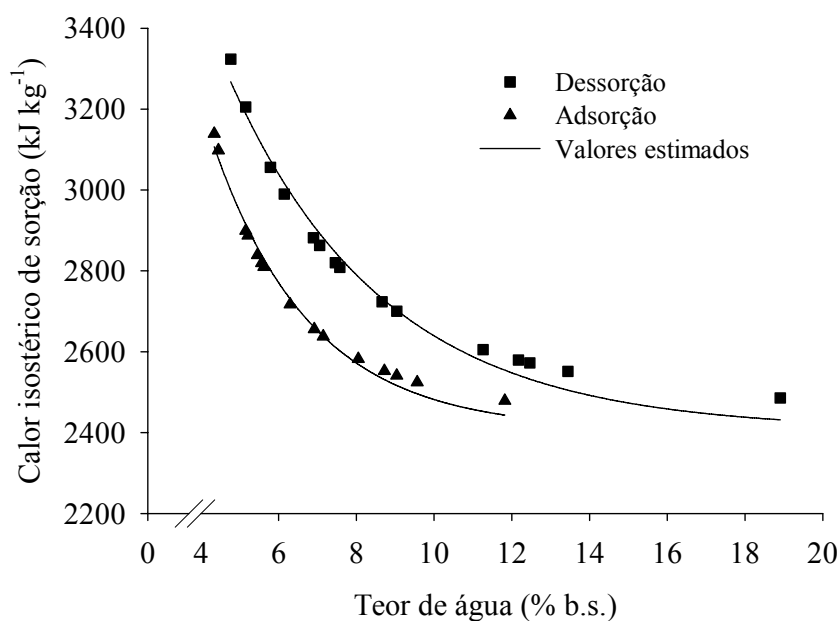


FIGURA 6. Valores observados e estimados do calor isotérico de dessorção e adsorção dos grãos de mamona.

Na Figura 6, também se observa que os valores do calor isotérico integral de dessorção e adsorção são maiores que o calor latente de vaporização da água no produto ($2430,5 \text{ kJ kg}^{-1}$), indicando que a energia de ligação entre as moléculas de água e os locais (sítios) de sorção é maior que a energia de ligação das moléculas de água entre si na fase líquida (Masuzawa & Sterling, 1968). Além disso, percebe-se que, tanto para dessorção quanto para adsorção, à medida que se eleva o teor de água do produto, os valores do calor isotérico integral de sorção tendem a se aproximar do valor do calor latente de vaporização da água livre. Segundo Wang e Brennan (1991), o teor de água no qual o calor isotérico se aproxima do valor do calor latente de vaporização da água é normalmente considerado um indicativo da presença de água livre no produto.

Ainda de acordo com a Figura 6, é possível observar que, para um mesmo teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}) são maiores que os valores do calor isostérico de adsorção, indicando maior requerimento de energia no processo de dessorção em comparação ao de adsorção (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004). Os maiores valores do calor isostérico de dessorção indicam que, durante a dessorção, existem mais locais (sítios) polares ou locais de sorção na superfície adsorvente do produto em comparação com o processo de adsorção (McMinn & Magee, 2003).

Os maiores valores do calor isostérico de dessorção em relação aos de adsorção fornecem subsídios para a presença do fenômeno da histerese durante os processos de sorção. Entretanto, não existe relação entre o grau de histerese e a variação do calor isostérico de sorção (Al-Muhtaseb et al., 2004). Segundo Telis et al. (2000), não é possível dar uma simples explicação ao fenômeno de histerese em produtos agrícolas, uma vez que cada produto é uma combinação complexa de vários constituintes que não só podem sorver a água independentemente, mas também podem interagir entre si, dando origem a diferentes mecanismos de sorção de água.

Segundo McMinn e Magee (2003), o conhecimento da magnitude do calor isostérico integral de sorção, para um específico teor de água, fornece uma indicação do estado da água que está sorvida no produto, além de servir como uma medida da estabilidade física, química e biológica do alimento a uma dada condição de armazenamento. Os valores de calor isostérico integral de dessorção, para os grãos de mamona na faixa de teor de água de 4,77 a 18,91% b.s., variaram de 3324 a 2486 kJ kg^{-1} , enquanto os valores de calor isostérico integral de adsorção na faixa de teor de água de 4,34 a 11,82% b.s., variaram de 3139 a 2479 kJ kg^{-1} .

No Quadro 4, são apresentados os modelos matemáticos ajustados aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.). Observa-se que a equação utilizada se mostrou satisfatória para descrever o fenômeno, apresentando elevado coeficiente de determinação (R^2).

QUADRO 4. Modelos ajustados aos valores observados do calor isostérico integral de dessorção e adsorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

	Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	$Q_{st} = 2833,3320 \exp(-0,2499 M_e) + 2406,6000$	97,94 ⁺⁺
Adsorção	$Q_{st} = 3875,4174 \exp(-0,3942 M_e) + 2406,6000$	98,77 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

Na Figura 7, são apresentados os valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção, em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).

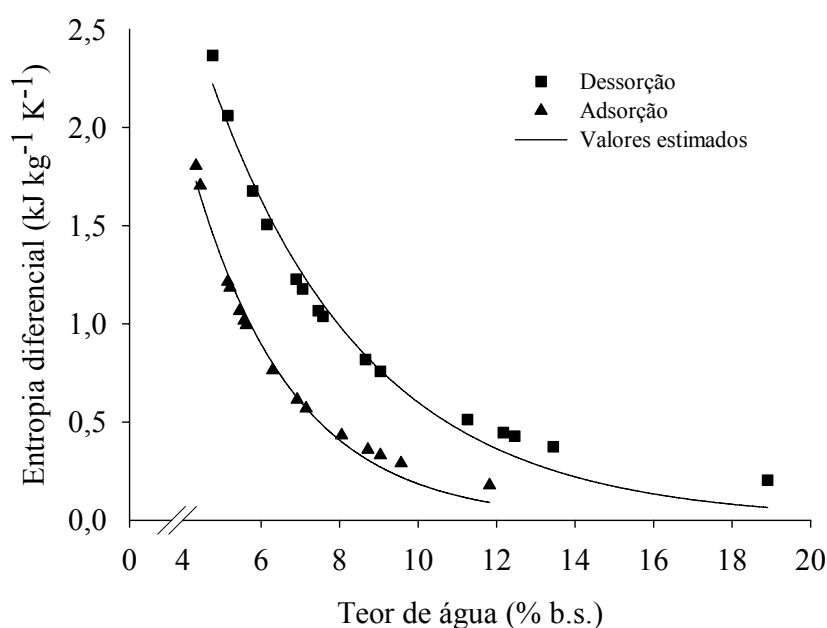


FIGURA 7. Valores observados e estimados da entropia diferencial de dessorção e adsorção dos grãos de mamona.

De acordo com a Figura 7, nota-se que existe uma forte dependência da entropia diferencial de sorção com o teor de água, mostrando uma tendência similar à que foi observada para os valores da entalpia diferencial de sorção (calor isostérico líquido). Resultados semelhantes foram observados por Al-Muhtaseb et al. (2004), trabalhando com amido em pó e por Kaya e Kahyaoglu (2006), trabalhando com

sementes de gergelim. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, um processo é reversível quando a soma de todas as mudanças de entropia em todos os subsistemas de um processo é constante. Dessa forma, os processos de dessorção e adsorção nos grãos de mamona são claramente irreversíveis (efeito da histerese), uma vez que a entropia é produzida durante estes processos (Madamba et al., 1996).

Na Figura 7, observa-se que a magnitude dos valores de entropia diferencial no processo de dessorção foi maior do que no processo de adsorção. A entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis a um nível específico de energia (Madamba et al., 1996), indicando o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Dessa forma, os resultados encontrados neste trabalho indicam que as moléculas de água possuem maior mobilidade durante a dessorção do que na adsorção. Esses resultados concordam com aqueles encontrados por Al-Muhtaseb et al. (2004), trabalhando com amido em pó e por McNinn e Magge (2003), trabalhando com batata. Ainda de acordo com a Figura 7, percebe-se que, com a elevação do teor de água dos grãos, ocorre redução nos valores de entropia diferencial, com tendência a se manterem constantes para elevados teores de água. Segundo Madamba et al. (1996), esses resultados indicam que, até certo ponto de teor de água, os processos de sorção podem ser reversíveis.

No Quadro 5, são apresentados os modelos matemáticos ajustados aos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção (ΔS), em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.). Observa-se que o modelo se mostrou satisfatório para descrever o fenômeno, apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R^2).

QUADRO 5. Modelos ajustados aos valores de entropia diferencial de dessorção e adsorção (ΔS), em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

	Equação de regressão	R^2 (%)
Dessorção	$\Delta S = 38,1158 M_e^{-1,7796}$	99,99 ⁺⁺
Adsorção	$\Delta S = 53,8541 M_e^{-2,3129}$	99,99 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F

Na Figura 8, são apresentados os valores de entalpia diferencial em função dos valores de entropia diferencial de sorção, para os processos de dessorção e adsorção. Os

valores de entalpia e entropia diferencial de dessorção e adsorção, durante a sorção da água em grãos de mamona, foram determinados utilizando-se a Equação 15 para cada teor de água de equilíbrio obtido. Considerou-se que, para um determinado valor de teor de água, a entalpia diferencial e a entropia diferencial são invariantes com a temperatura (Aguerre et al., 1986).

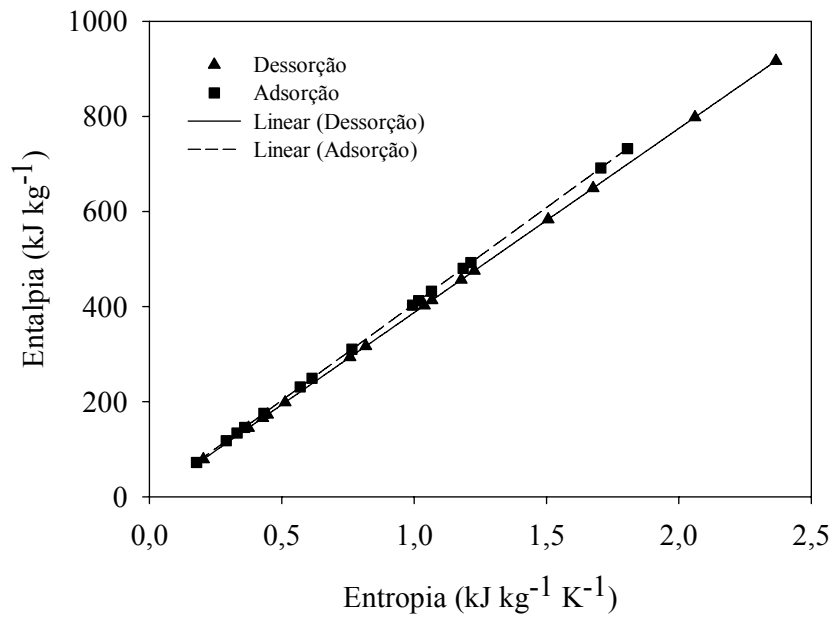


FIGURA 8. Relação entalpia-entropia para a dessorção e adsorção da água em grãos de mamona.

Na Figura 8, observa-se que foram exibidas relações lineares para os processos de dessorção e adsorção, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 99%. Como existe um alto grau de linearidade entre os valores de entalpia diferencial (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS) de sorção, tanto para a dessorção quanto para a adsorção, pode-se considerar válida a teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética para o fenômeno de sorção da água em grãos de mamona. A temperatura isocinética (T_B) e a energia livre de Gibbs (ΔG_B), à temperatura isocinética, foram determinadas por meio de regressão linear, aplicando-se a Equação 16 para todos os dados, com intervalo de confiança de 95%, detalhados no Quadro 6.

QUADRO 6. Parâmetros característicos obtidos pela relação entalpia-entropia

Processo	T_B (K)	ΔG_B (kJ kg ⁻¹)	R ² (%)
Dessorção	387,44 ± 9,72	-2,55 × 10 ⁻⁴	99,99
Adsorção	405,64 ± 10,45	3,82 × 10 ⁻⁵	99,99

Para testar a validade da teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura utilizada para determinação das isotermas de sorção, de acordo com a Equação 17. De acordo com Krug et al. (1976a; 1976b), a compensação química linear só existe se a temperatura isocinética T_B for diferente da média harmônica da temperatura T_{hm} . As temperaturas isocinéticas para os processos de dessorção e adsorção de grãos de mamona foram de 387,44 ± 9,72K e 405,64 ± 10,45K, respectivamente. A média harmônica da temperatura calculada foi de 312,76K, valor significativamente diferente de todos os valores de temperatura isocinética descritos acima, confirmando a adequação do fenômeno da teoria isocinética ou compensação entalpi-entropia para a sorção da água em grãos de mamona.

Segundo Liu e Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela na qual todas as reações em série no produto devem acontecer ao mesmo tempo, ou seja, quando o produto se encontra em equilíbrio. De acordo com Leffler (1955), se $T_B > T_{hm}$, o processo é controlado pela entalpia; se $T_B < T_{hm}$, o processo é controlado pela entropia. Uma vez que a primeira condição é aceita neste trabalho, o mecanismo de sorção da água em grãos de mamona pode ser considerado como controlado pela entalpia. Esses resultados estão de acordo com diversos pesquisadores que têm aplicado com sucesso a teoria isocinética sobre a sorção dos mais diversos produtos, concluindo que o fenômeno da sorção é controlado pela entalpia (Tunç & Duman, 2007; McMinn et al., 2005; Telis-Romero et al., 2005; McNinn & Magge, 2003; Gabas et al., 2000; Beristain et al., 1996; Madamba et al., 1996; Aguerre et al., 1986).

1.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de temperatura e umidade relativa utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) O teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de mamona é diretamente proporcional à umidade relativa e decresce com o aumento de temperatura para um mesmo valor de umidade relativa;
- 2) Baseando-se em parâmetros estatísticos, o modelo de Halsey modificado é o que melhor representa a higroscopicidade dos grãos de mamona, quando comparado a outros modelos que foram testados;
- 3) O fenômeno da histerese ficou evidenciado neste trabalho, sendo que sua magnitude se reduz com a elevação da temperatura;
- 4) Com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para retirar água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, que variou de 3324 a 2486 kJ kg⁻¹, e aumento na energia liberada pela adsorção da água no produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção, que variou de 3139 a 2479 kJ kg⁻¹, para a faixa de teor de água estudada;
- 5) Para um mesmo valor de teor de água, os valores do calor isostérico integral de dessorção são maiores que os de adsorção;
- 6) Com a redução do teor de água, ocorre aumento dos valores da entropia diferencial de dessorção e adsorção, sendo que, para um mesmo teor de água, a entropia diferencial de dessorção é maior que a de adsorção, devido à maior mobilidade das moléculas de água durante a dessorção do que na adsorção;
- 7) A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo os processos de dessorção e adsorção da água em grãos de mamona controlados pela entalpia.

1.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, p.1547–1549, 1986.
- AL HODALI, R. **Numerical simulation of an agricultural foodstuffs drying unit using solar energy and adsorption process**. Ph.D. Thesis, Université Libre de Bruxelles, Belgium, 309 p, 1997.
- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.135-142, 2004.
- APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v.55, p.475–477, 1990.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v.87, p.179–190, 2004.
- AYRANCI, E.; DUMAN, O. Moisture sorption isotherms of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) and its protein isolate at 10, 20 and 30°C. **Journal of Food Engineering**, v.70, p.83-91, 2005.
- BELL, R.P. Relations between the energy and entropy of solution and their significance. **Transactions of Faraday Society**, v.33, p.496-501, 1937.
- BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H.S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.30, p.405-415, 1996.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 365p.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.75, p.401-408, 2000a.
- CHEN, C. Factors which effects equilibrium relative humidity of agricultural products. **Transaction of the ASAE**, v.43, p.673-683, 2000b.
- CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I. A review. **Journal of Food Technology**, v.13, p. 159–174, 1978.
- CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Obtenção e modelagem das isotermas de dessorção e do calor isostérico de dessorção para grãos de trigo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, p.39-48, 2005.

- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis.**: John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712 p.
- FAN, J.; SIEBENMORGEN, T.J.; MARKS, B.P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, v.16, p.245-251. 2000.
- FASINA, O.O. Thermodynamic properties of sweetpotato. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.149-155, 2006.
- FASINA, O.; SOKHANSANJ, S.; TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, V.15, P.1553–1570, 1997.
- FERRO-FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H.A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v.47, p.1590-1594, 1982.
- FURMANIAK, S.; TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A. The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v.82, p.528-535, 2007.
- GABAS, A.L.; MENEGALLI, F.C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. **Journal of Food Science**, v.65, p.680-684, 2000.
- GHODAKE, H. .M; GOSWAMI, T.K.; CHAKRAVERTY, A. Moisture sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 827-935, 2007.
- GINER, S.A.; GELY, M.C. Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. **Biosystems Engineering**, v.92, p.217-227, 2005.
- IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v.11, p.109-116, 1976.
- IGUAZ, A.; VÍRSEDA, P. Moisture desorption isotherms of rough rice at high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.79, p. 794-802, 2007.
- KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v.76, p.139-147, 2006
- KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technology**, v.37, p.429–438, 2004.
- KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 1 - Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2335-2341, 1976a.

- KRUG, R.R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation. 2 - Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2341-2351, 1976b.
- LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M. Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). **Energy Conversion and Management**, v.45, p.249-261, 2004.
- LEFFLER, J.E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v.20, p.1202-1231, 1955.
- LIU, L.; GUO, Q.X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, v.101, p.673-695, 2001.
- MACMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v.38, p.505-510, 2005.
- MACMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.157-165, 2003.
- MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v.28, p.109-119, 1996.
- MASUZAWA, M.; STERLING, C. Gel-water relationships in hydrophilic polymers: thermodynamics of sorption of water vapour. **Journal of Polymer Science**, v.12, p.20-23, 1968.
- MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. **Journal of Food Technology**, v.15, p.181-194, 1980.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, p.513-518, 2005.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- MOYANO, P.C.; ZUNIGA, R.N. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deep-fat frying. **Journal of Food Engineering**, v.63, p.57-62, 2004.
- MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, v.64, p.64-68, 1999.
- MULET, A.; GARCIA-PASCUAL, P.; SANJUÁN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v.53, p.75-81, 2002.
- NAYAK, L.; PANDEY, J.P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v.80, p.43-45, 2000.

- PAKSOY, M.; AYDIN, C. Some physical properties of edible squash (*Cucurbita pepo* L.) seeds. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.225-231, 2004.
- PALIPANE, K.B.; DRISCOLL, R.H. Moisture sorption characteristics of inshell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v.18, p.63-76, 1992.
- PETERSEN, R.C. The linear relationship between enthalpy and entropy of activation. **The Journal of Organic Chemistry**, v.29, p.3133-3135, 1964.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINAZZO, A. P.; RIBEIRO, R. M. Isotermas e calor isostérico de dessecção do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.31, p.86-94, 2006.
- RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H. **Engineering properties of foods**. New York: Academic Press, 1995. p. 223-309.
- RIZVI, S.S.H.; BENADO, A. L. Thermodynamic properties of dehydrated foods. **Food Technology**, v.38, p.83-92, 1984.
- ROCKLAND, L.B. Water activity and storage stability. **Food Technology**, v.23, p.1241-1251, 1969.
- TARIGAN, E.; PRATEEPCHAIKUL, G.; YAMSAENGSUNG, R.; SIRICHOTE, A.; TEKASAKUL, P. Sorption isotherms of shelled and unshelled kernels of candle nuts. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.447-452, 2006.
- 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**, v.343, p.49-56, 2000.
- TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M.N.; SILVEIRA JÚNIOR, V.; PEDRO, M.A.M.; GABAS, A.L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p.297-303, 2005.
- TSAMI, E.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G.D. Heat of sorption of water in dried fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v.25, p.350-359, 1990.
- TUNÇ, S.; DUMAN, O. Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseeds samples. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.133-143, 2007.
- YAZDANI, M.; SAZANDEHCHI, P.; AZIZI, M.; GHOBADI, P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. **European Food Research Technology**, v.223, p. 577-584, 2006.
- WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.
- WOLF, M.; WALKER, J. E.; KAPSALIS, J. G. Water sorption hysteresis in dehydrated food. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.20, p.1073-1077, 1972.

CAPÍTULO 2

CINÉTICA DE SECAGEM EM CAMADA FINA DOS GRÃOS DE MAMONA

2.1.INTRODUÇÃO

A secagem é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e estabilidade dos produtos agrícolas após sua colheita. Seu principal objetivo é a redução do conteúdo de água até níveis seguros que permitam o armazenamento por determinados períodos de tempo. Com a redução do teor de água, a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento também são reduzidas. Dessa maneira, a secagem constitui uma operação fundamental entre as técnicas envolvidas na conservação das qualidades desejáveis de produtos de origem vegetal, colhidos com alto teor de água.

A conservação pela secagem baseia-se no fato de que tanto os microrganismos como as enzimas e todo o mecanismo metabólico necessitam de água para suas atividades. Com a redução da quantidade de água disponível até níveis seguros para armazenagem, serão reduzidos a atividade de água, a velocidade das reações químicas no produto e o desenvolvimento de microrganismos (Christensen & Kaufmann, 1974).

A secagem é um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção do excesso de água contida no grão por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido (Yilbas et al., 2003). São vários os fatores que influenciam a secagem, como o método de secagem empregado, temperatura e umidade relativa do ar de secagem, velocidade do ar e tempo de secagem. A falta do controle destes fatores pode comprometer a qualidade do produto final.

Para projetos que envolvam o desenvolvimento e ou aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos, é de fundamental importância a simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto durante a remoção da água. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que represente satisfatoriamente a perda de água do produto durante o processo de secagem (Berbert et al., 1995).

A secagem em camada delgada é definida como aquela com a espessura de apenas uma unidade do produto. A equação de secagem em camada delgada, combinada com as equações representativas de outras propriedades físicas específicas do produto em estudo, forma um conjunto de relações matemáticas que auxiliam nos cálculos e no entendimento dos processos de secagem em camada espessa. Considera-se que uma camada espessa seja constituída de uma sucessão de camadas delgadas superpostas (Kashaninejad et al., 2007).

Na literatura, diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever a cinética de secagem em camada fina de produtos agrícolas. Estes modelos são utilizados para estimar o tempo de secagem de diferentes produtos e na geração das curvas de secagem. No desenvolvimento dos modelos de secagem em camada fina para produtos agrícolas, em geral, o teor de água do produto a cada instante de tempo, após terem sido submetidos a uma temperatura e umidade relativa constantes em todo o período, é medido e correlacionado com parâmetros de secagem (Midilli et al., 2002).

Existem três tipos de modelos de secagem em camada delgada usados para descrever a cinética de secagem em camada fina de produtos agrícolas. O modelo teórico, que considera apenas a resistência interna à transferência de calor e água entre o produto e o ar quente, os modelos semi-teóricos e os empíricos, que consideraram somente a resistência externa à temperatura e à umidade relativa do ar de secagem (Midilli et al., 2002; Panchariya et al., 2002).

Os modelos semi-teóricos são geralmente derivados da simplificação da segunda lei de Fick ou de modificações de modelos simplificados. Oferecem, freqüentemente, facilidade de uso, sendo válidos somente para as faixas de temperatura, umidade relativa, velocidade do ar e teor de água em que eles foram obtidos, não fornecendo, entretanto, indicações sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos, considerando, ainda, que todo processo de secagem ocorre somente no período de taxa decrescente (Panchariya et al., 2002; Ozdemir & Devres, 1999). Entre os modelos semi-teóricos, os modelos de Page, Page modificado, Henderson e Pabis, Logarítmico, Aproximação da difusão, Dois termos e Exponencial de dois termos têm sido freqüentemente utilizados para a modelagem matemática da cinética de secagem de produtos agrícolas (Corrêa et al., 2007; Doymaz, 2007b; Mohapatra & Rao, 2005; Lahsasni et al., 2004; Midilli et al., 2002; Panchariya et al., 2002; Ozdemir & Devres, 1999).

Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o teor de água do produto e o tempo de secagem. Eles negligenciam os fundamentos do

processo de secagem e seus parâmetros não têm qualquer significado físico. Dessa forma, os modelos empíricos não fornecem uma perspectiva dos importantes processos que ocorrem durante a secagem, embora em alguns casos possam descrever as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (Keey, 1972). Entre estes, o modelo que tem sido mais testado em estudos de cinética de secagem de produtos agrícolas é o modelo proposto por Thompson et al. (1968).

O estudo e a modelagem matemática da cinética de secagem têm despertado o interesse de vários pesquisadores para os mais diferentes produtos: nozes de pistachio (Kashaninejad et al., 2007), feijão vermelho (Corrêa et al., 2007), semente de abóbora (Sacilik, 2007), folhas de capim limão (Martinazzo et al., 2007), tomate (Doymaz, 2007a), folhas de menta (Doymaz, 2006), sementes de amaranto (Abalone et al., 2006), pimenta vermelha (Kaleemullah & Kailappan, 2006), quiabo (Doymaz, 2005), trigo parboilizado (Mohapatra & Rao, 2005), milho (Doymaz & Pala, 2003), entre outros.

Dentre os modelos teóricos que são aplicados ao processo de secagem, o modelo da difusão é o mais intensamente investigado. Este modelo é aplicado em processos de secagem de um sólido à taxa decrescente, considerando, como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, que descreve que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (Park et al., 2002). A teoria da difusão líquida assume que não há influência da capilaridade e despreza os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro, dada a dificuldade de quantificar esses múltiplos efeitos na massa de produto, e também considera que os corpos entram em equilíbrio térmico com o ar instantaneamente, o que pode induzir discrepâncias entre os resultados encontrados. A difusão ocorre nos sólidos de estrutura fina e nos capilares, poros e nos pequenos orifícios cheios de vapor. Contudo, a teoria de difusão não considera o encolhimento, o endurecimento da casca e as isotermas de sorção (Barbosa-Cánovas & Veja-Mercado, 2000).

A difusão em produtos agrícolas durante a secagem é um complexo processo que pode envolver diferentes mecanismos, como a difusão molecular, difusão capilar, difusão na superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão de vapor e difusão térmica. Uma vez que os modelos baseados na segunda Lei de Fick não são rigorosamente representativos dos diversos mecanismos que prevalecem no transporte de água em produtos agrícolas, o coeficiente de difusão determinado é considerado aparente ou efetivo (Roca et al., 2008). Outro fator que contribui para a complexidade do mecanismo de difusão é a diversidade da composição química e a estrutura física dos produtos. Dessa forma, os dados disponíveis na literatura apresentam elevada variação nos seus valores, não só

devido à complexidade dos produtos, como também em função dos diferentes métodos de estimação, tipo de material, teor de água, processo de secagem e metodologia utilizada para sua obtenção (Zogzas et al., 1996).

Considerando a importância do estudo teórico do processo de secagem dos produtos agrícolas tropicais e a limitação de informações teóricas a respeito dos fenômenos que ocorrem durante a secagem dos grãos de mamona, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar a cinética de secagem em camada fina de grãos de mamona, desenvolver e ajustar diferentes modelos matemáticos aos valores experimentais em função do teor de água, bem como determinar o coeficiente de difusão e a energia de ativação para a faixa de temperatura e umidade relativa estudada.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Divino, MG. A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo local, a fim de evitar influência sobre os resultados. Os frutos contendo os grãos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos eram homogeneizados e então colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para ser imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises posteriores.

Após a colheita, os grãos foram retirados manualmente dos frutos, apresentando um teor de água de aproximadamente 82% (b.s.). Após serem retirados dos frutos, os grãos foram colocados em sacos plásticos de polipropileno de baixa densidade e colocados em uma câmara climática, mantidos em uma temperatura de 4°C. Antes de cada experimento de secagem, as amostras eram retiradas da câmara climática e mantidas à temperatura ambiente, para homogeneizar a temperatura das amostras. Os teores de água do produto foram determinados pelo método gravimétrico, utilizando-se a estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em duas repetições (Brasil, 1992).

A secagem do produto foi feita em condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar de secagem. As condições de temperatura e umidade relativa, apresentadas no Quadro 1, foram fornecidas por meio de uma unidade condicionadora de atmosfera, de fabricação da empresa Aminco, modelo Aminco-Aire.

QUADRO 1. Condições de temperatura e umidade relativa do ar utilizadas na secagem dos grãos de mamona

Temperatura (°C)		Umidade relativa (%)		
25 ± 1	40 ± 4	53 ± 3	68 ± 2	84 ± 4
35 ± 1	40 ± 4	53 ± 3	68 ± 2	84 ± 4
45 ± 1	40 ± 4	53 ± 3	68 ± 2	84 ± 4
55 ± 1	40 ± 4	53 ± 3	68 ± 2	-

Foram colocadas no interior deste equipamento bandejas removíveis com fundo telado para permitir a passagem do ar através da massa do produto, contendo cada uma, inicialmente, 50 g de grãos de mamona, em duas repetições. O fluxo de ar foi monitorado com o auxílio de um anemômetro de lâminas rotativas e mantido constante em torno de $4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um psicrômetro instalado próximo às bandejas contendo as amostras.

Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente. A secagem dos grãos prosseguiu até que o produto atingisse seu teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada, de forma a possibilitar o cálculo da razão de umidade do produto. Entretanto, para determinação das curvas de secagem e ajuste dos modelos, estabeleceu-se um teor de água com ponto final de secagem que variou em função da umidade relativa à qual o produto foi submetido.

Para a determinação da razão de umidade dos grãos de mamona para as diferentes condições de secagem, utilizou-se a seguinte expressão:

$$MR = \frac{M_{\theta} - M_e}{M_i - M_e} \quad (1)$$

em que:

MR: razão de umidade do produto, adimensional;

M_{θ} : teor de água da semente de mamona no tempo θ , (decimal b.s.);

M_i : teor de água inicial, (decimal b.s.);

M_e : teor de água de equilíbrio, (decimal b.s.).

Aos dados experimentais da secagem dos grãos de mamona, foram ajustados os modelos matemáticos freqüentemente utilizados para representação da secagem de produtos agrícolas (Corrêa et al., 2007; Doymaz, 2007b; Mohapatra & Rao, 2005; Lahsasni et al., 2004; Midilli et al., 2002; Panchariya et al., 2002; Ozdemir & Devres, 1999), cujas expressões estão apresentadas no Quadro 2.

QUADRO 2. Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de secagem de produtos agrícolas

Designação do modelo	Modelo
Aproximação da Difusão	$MR = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k b t)$ (2)
Dois Termos	$MR = a \exp(-k_o t) + b \exp(-k_1 t)$ (3)
Exponencial de Dois Termos	$MR = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k a t)$ (4)
Henderson e Pabis	$MR = a \exp(-k t)$ (5)
Henderson e Pabis Modificado	$MR = a \exp(-k t) + b \exp(-k_o t) + c \exp(-k_1 t)$ (6)
Logarítmico	$MR = a \exp(-k t) + c$ (7)
Midilli	$MR = a \exp(-k t^n) + b t$ (8)
Page	$MR = \exp(-k t^n)$ (9)
Thompson	$MR = \exp\left(\left(-a - (a^2 + 4 b t)^{0,5}\right) / 2 b\right)$ (10)
Verna	$MR = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k_1 t)$ (11)

em que:

k, k_o, k_1 : constantes de secagem, h^{-1} ; e

a, b, c, n : coeficientes dos modelos;

t : tempo de secagem, h.

Para o ajuste dos modelos, foram feitas análises de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 6.0[®]. O grau de ajuste de cada modelo considerou a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e do desvio-padrão da estimativa (SE), além da verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. O erro médio relativo e o desvio-padrão da estimativa para cada um dos modelos foram calculados conforme as seguintes expressões:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (12)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (13)$$

em que:

Y: valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor calculado pelo modelo;

n: número de observações experimentais;

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

2.2.1. Determinação do coeficiente de difusão efetivo

O coeficiente de difusão efetivo foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida, descrito pela Equação 14, aos dados experimentais da secagem dos grãos de mamona. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica do produto como esférica, desconsiderando a contração volumétrica dos grãos e considerando a condição de contorno de teor de água conhecida na superfície do grão (Brooker et al., 1992).

$$MR = \frac{M - M_e}{M_i - M_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R^2} \right] \quad (14)$$

em que:

D_{ef} : coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$);

R : raio equivalente, m;

n : número de termos;

A solução analítica dessa equação apresenta-se na forma de uma série infinita e, portanto, o número finito de termos (n) no truncamento poderá determinar a precisão dos resultados.

O raio equivalente, utilizado no modelo da difusão, é definido como o raio de uma esfera cujo volume é igual ao do grão, sendo determinado por meio da medição dos três eixos ortogonais (comprimento, largura e espessura), como proposto por Mohsenin (1986), em cinquenta grãos após a secagem, com auxílio de um paquímetro digital. O volume de cada grão (V), considerado como um esferóide triaxial, foi obtido utilizando-se a seguinte expressão:

$$V = \frac{\pi(abc)}{6} \quad (15)$$

em que:

a: maior eixo do grão (comprimento), mm;

b: eixo médio do grão (largura), mm; e

c: menor eixo do grão (espessura), mm.

2.2.2. Influência da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita da seguinte forma:

$$D_{ef} = D_o \exp\left(\frac{E_a}{RT_a}\right) \quad (16)$$

em que:

D_o : fator pré-exponencial, $m^2 s^{-1}$;

E_a : energia de ativação, $kJ mol^{-1}$;

R : constante universal dos gases, $8,314 kJ kmol^{-1} K^{-1}$; e

T_a : temperatura absoluta, K.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos Quadros 3, 4, 5 e 6, são apresentados, respectivamente para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C, os valores dos coeficientes de determinação (R^2 , em decimal), desvio-padrão da estimativa (SE, em decimal), erro médio relativo (P, em %) e a tendência da distribuição de resíduos (Res, AL para aleatória e TD para tendenciosa) para os dez modelos analisados para a secagem dos grãos de mamona, nas diversas condições de temperatura e umidade relativa do ar.

QUADRO 3. Parâmetros estatísticos obtidos para os dez modelos de secagem utilizados para a temperatura de 25°C.

UR		40 ± 4%			53 ± 3%			
Modelo	R^2	SE	P	Res	R^2	SE	P	Res
(2)	0,9980	0,0137	18,9719	AL	0,9967	0,0193	26,2146	AL
(3)	0,9981	0,0143	18,9615	AL	0,9967	0,0202	26,1783	AL
(4)	0,9619	0,0581	37,0226	TD	0,9861	0,0382	39,7097	TD
(5)	0,9565	0,0620	35,4090	TD	0,9791	0,0468	42,5998	TD
(6)	0,9999	0,0021	1,6733	AL	0,9999	0,0016	1,0027	AL
(7)	0,9663	0,0568	57,6742	TD	0,9886	0,0360	18,0033	TD
(8)	0,9993	0,0084	4,5886	AL	0,9988	0,0121	3,6319	AL
(9)	0,9992	0,0085	7,5098	AL	0,9986	0,0121	9,5269	AL
(10)	0,9977	0,0143	18,3605	TD	0,9969	0,0181	6,3935	TD
(11)	0,9980	0,0137	18,9730	AL	0,9967	0,0193	26,2082	AL
UR		68 ± 2%			84 ± 4%			
Modelo	R^2	SE	P	Res	R^2	SE	P	Res
(2)	0,9976	0,0176	21,6755	AL	0,9998	0,0060	4,3033	AL
(3)	0,9976	0,0185	21,6758	AL	0,9998	0,0064	4,3072	AL
(4)	0,9891	0,0355	29,1486	TD	0,9997	0,0061	4,2843	AL
(5)	0,9842	0,0427	31,3696	TD	0,9962	0,0221	3,7989	TD
(6)	0,9999	0,0043	2,4662	AL	0,9998	0,0079	4,3068	AL
(7)	0,9899	0,0357	11,6305	TD	0,9964	0,0231	6,0947	TD
(8)	0,9981	0,0165	5,4350	AL	0,9998	0,0059	2,8590	AL
(9)	0,9979	0,0156	8,6457	AL	0,9987	0,0128	9,6857	AL
(10)	0,9950	0,0239	9,5714	TD	0,9964	0,0217	14,2992	TD
(11)	0,9976	0,0176	21,6745	AL	0,9998	0,0060	4,3033	AL

QUADRO 4. Parâmetros estatísticos obtidos para os dez modelos de secagem utilizados para a temperatura de 35°C.

UR		40 ± 4%			53 ± 3%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	R ²	SE	P	Res
(2)	0,9978	0,0166	18,7289	AL	0,9987	0,0128	28,6530	AL
(3)	0,9978	0,0178	18,7311	AL	0,9987	0,0135	28,6533	AL
(4)	0,9676	0,0599	36,8341	TD	0,9869	0,0383	39,0312	TD
(5)	0,9597	0,0668	36,7024	TD	0,9781	0,0494	41,1937	TD
(6)	0,9999	0,0006	0,3512	AL	0,9999	0,0026	1,5472	AL
(7)	0,9732	0,0577	34,9654	TD	0,9829	0,0459	45,5689	TD
(8)	0,9986	0,0139	5,4571	AL	0,9988	0,0129	3,7534	AL
(9)	0,9986	0,0124	5,6520	AL	0,9987	0,0118	7,5079	AL
(10)	0,9970	0,0182	8,3898	AL	0,9970	0,0182	14,2470	AL
(11)	0,9978	0,0166	18,7278	AL	0,9987	0,0128	28,6528	AL
UR		68 ± 2%			84 ± 4%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	R ²	SE	P	Res
(2)	0,9996	0,0073	19,7572	AL	0,9997	0,0070	12,4579	AL
(3)	0,9996	0,0078	19,7584	AL	0,9997	0,0075	12,4585	AL
(4)	0,9928	0,0306	27,6940	TD	0,9981	0,0160	16,3123	TD
(5)	0,9873	0,0407	30,1750	TD	0,9927	0,0313	22,8413	TD
(6)	0,9999	0,0035	1,3728	AL	0,9999	0,0025	1,3307	AL
(7)	0,9888	0,0404	26,4597	TD	0,9943	0,0293	13,2119	TD
(8)	0,9987	0,0150	10,8152	AL	0,9994	0,0100	5,4001	AL
(9)	0,9986	0,0137	8,0588	AL	0,9994	0,0093	3,9792	AL
(10)	0,9956	0,0239	29,8586	AL	0,9973	0,0190	16,8880	TD
(11)	0,9996	0,0073	19,7570	AL	0,9997	0,0070	12,4580	AL

QUADRO 5. Parâmetros estatísticos obtidos para os dez modelos de secagem utilizados para a temperatura de 45°C.

UR		40 ± 4%			53 ± 3%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	R ²	SE	P	Res
(2)	0,9984	0,0154	13,6593	AL	0,9990	0,0118	13,0590	AL
(3)	0,9984	0,0172	13,6624	AL	0,9990	0,0129	13,0611	AL
(4)	0,9693	0,0621	28,0887	TD	0,9849	0,0428	22,8960	TD
(5)	0,9567	0,0738	29,4636	TD	0,9742	0,0560	25,8226	TD
(6)	0,9999	0,0003	0,0831	AL	0,9999	0,0021	0,6266	AL
(7)	0,9704	0,0668	34,9688	TD	0,9817	0,0509	28,4936	TD
(8)	0,9990	0,0136	4,1180	AL	0,9984	0,0162	6,7771	AL
(9)	0,9990	0,0112	3,9317	AL	0,9984	0,0139	7,7026	AL
(10)	0,9978	0,0167	6,9431	AL	0,9960	0,0221	8,6652	AL
(11)	0,9984	0,0154	13,6586	AL	0,9990	0,0118	13,0590	AL
UR		68 ± 2%			84 ± 4%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	R ²	SE	P	Res
(2)	0,9992	0,0112	12,1882	AL	0,9993	0,0095	12,4223	AL
(3)	0,9992	0,0125	12,1914	AL	0,9993	0,0102	12,4154	AL
(4)	0,9897	0,0377	21,5311	TD	0,9965	0,0207	19,3710	TD
(5)	0,9993	0,0095	4,7322	AL	0,9890	0,0369	25,7956	TD
(6)	0,9999	0,0022	0,3069	AL	0,9999	0,0021	1,0893	AL
(7)	0,9862	0,0477	26,2923	TD	0,9928	0,0317	14,2096	TD
(8)	0,9993	0,0116	4,7322	AL	0,9997	0,0071	3,2063	AL
(9)	0,9993	0,0097	6,3960	AL	0,9997	0,0064	4,1371	AL
(10)	0,9974	0,0190	7,6413	TD	0,9982	0,0151	9,9640	TD
(11)	0,9992	0,0112	12,1881	AL	0,9993	0,0095	12,4219	AL

QUADRO 6. Parâmetros estatísticos obtidos para os dez modelos de secagem utilizados para a temperatura de 55°C.

UR		40 ± 4%			53 ± 3%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	R ²	SE	P	Res
(2)	0,9990	0,0104	10,7377	AL	0,9988	0,0124	15,9474	AL
(3)	0,9990	0,0111	10,7349	AL	0,9988	0,0133	15,9490	AL
(4)	0,9854	0,0382	26,3486	TD	0,9840	0,0422	27,1004	TD
(5)	0,9678	0,0568	31,8772	TD	0,9759	0,0518	29,6627	TD
(6)	0,9999	0,0014	0,2962	AL	0,9999	0,0014	0,4622	AL
(7)	0,9842	0,0422	31,8153	TD	0,9827	0,0465	34,4414	TD
(8)	0,9998	0,0055	2,1650	AL	0,9987	0,0139	7,7390	AL
(9)	0,9997	0,0053	4,7632	AL	0,9986	0,0125	8,0545	AL
(10)	0,9991	0,0095	3,6640	TD	0,9957	0,0219	11,2731	TD
(11)	0,9990	0,0104	10,7357	TD	0,9988	0,0124	15,9468	AL

UR		68 ± 2%			
Modelo	R ²	SE	P	Res	
(2)	0,9994	0,0090	12,4449	AL	
(3)	0,9994	0,0097	12,4425	AL	
(4)	0,9913	0,0315	22,3957	TD	
(5)	0,9816	0,0460	26,9487	TD	
(6)	0,9999	0,0012	0,8203	AL	
(7)	0,9878	0,0397	35,9533	TD	
(8)	0,9816	0,0081	4,8851	AL	
(9)	0,9995	0,0073	5,8131	AL	
(10)	0,9976	0,0166	9,1763	TD	
(11)	0,9994	0,0090	12,4451	AL	

Em análises de dados de secagem em camada fina, a razão de umidade (MR) é essencial para descrever diferentes modelos de secagem em camada fina. A cada tempo de secagem, um teor de água é correlacionado com o teor de água inicial e o teor de água de equilíbrio, para condições específicas de secagem. Desta forma, em todas as condições testadas, os valores de razão de umidade em função do tempo de secagem

foram ajustados aos modelos tradicionalmente utilizados para descrever a cinética de secagem em camada fina de produtos agrícolas, são mostrados no Quadro 2.

De acordo com os Quadros 3, 4, 5 e 6, observa-se que para todas as quinze combinações de temperatura e umidade relativa utilizadas na secagem dos grãos de mamona, todos os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores ou próximos a 0,95, indicando uma representação satisfatória do processo de secagem (Kashaninejad et al., 2007; Madamba et al., 1996). Para a maioria das condições testadas, os modelos de Aproximação da Difusão, Dois Termos, Exponencial de Dois Termos, Henderson e Pabis, Logarítmico, Thompson e Verna apresentaram valores do erro médio relativo superiores a 10%. Os valores do erro médio relativo (P) indicam o desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo (Kashaninejad et al., 2007) e, segundo Mohapatra e Rao (2005), valores inferiores a 10% são recomendados para a seleção de modelos. De acordo com Madamba et al. (1996), o coeficiente de determinação (R^2), sozinho, não constitui um bom critério para a seleção de modelos não lineares. Dessa forma, os modelos descritos acima não representam satisfatoriamente o processo de secagem em camada fina para os grãos de mamona.

Ainda de acordo com os Quadros 3, 4, 5 e 6, pode-se observar que os modelos de Page, Henderson e Pabis modificado e Midilli apresentaram valores do erro médio relativo inferiores a 10% para todas as condições testadas e, dentre todos os modelos testados, foram os que obtiveram as menores magnitudes do desvio-padrão da estimativa. De acordo com Draper e Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade um determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do desvio-padrão da estimativa. Os modelos de Page, Henderson e Pabis modificado e Midilli foram também os únicos a apresentar tendência de distribuição dos resíduos aleatória para todas as condições testadas. Os resíduos, que são a diferença entre os valores observados experimentalmente pelos valores estimados pelos modelos, foram plotados em função dos valores estimados de teor de água de equilíbrio. Um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero, não indicando tendenciosidade dos resultados. Se apresentar distribuição tendenciosa dos seus resíduos, o modelo é considerado como inadequado para representar o fenômeno em questão. Assim, os modelos de Page, Henderson e Pabis modificado e Midilli podem ser recomendados para a representação da cinética de secagem em camada fina dos grãos de mamona.

Dentre os três modelos recomendados para a representação da secagem em camada fina dos grãos de mamona, o tradicional modelo de Page é o mais simples, apresentando um menor número de parâmetros, tornando mais simples sua aplicação e uso em simulações de secagem. Dessa forma, nas condições em que este trabalho foi realizado, o modelo de Page foi selecionado para representar a cinética de secagem dos grãos de mamona em camada fina. Diversos pesquisadores têm recomendado o modelo de Page para representação da secagem em camada fina dos mais diferentes tipos de produtos: feijão vermelho (Corrêa et al., 2007), nozes de pistachio (Kashaninejad et al., 2007), tomate (Doymaz, 2007a), sementes de amaranto (Abalone et al., 2006), pimenta vermelha (Kaleemullah & Kailappan, 2006), folhas de louro (Gunhan et al., 2005), quiabo (Doymaz, 2005), milho (Doymaz & Pala, 2003), semente de milho doce cultivar super doce (Corrêa et al., 2003), sementes de feijão preto (Afonso Júnior e Corrêa, 1999), dentre outros.

Na Figura 1, são apresentadas, para todas as condições de secagem estudadas, comparações entre os valores observados e os estimados, pelo modelo de Page, da razão de umidade dos grãos de mamona durante a secagem em camada fina. A partir da análise desses gráficos, é possível observar o bom ajuste do modelo de Page aos dados observados, que representa adequadamente a cinética de secagem dos grãos de mamona.

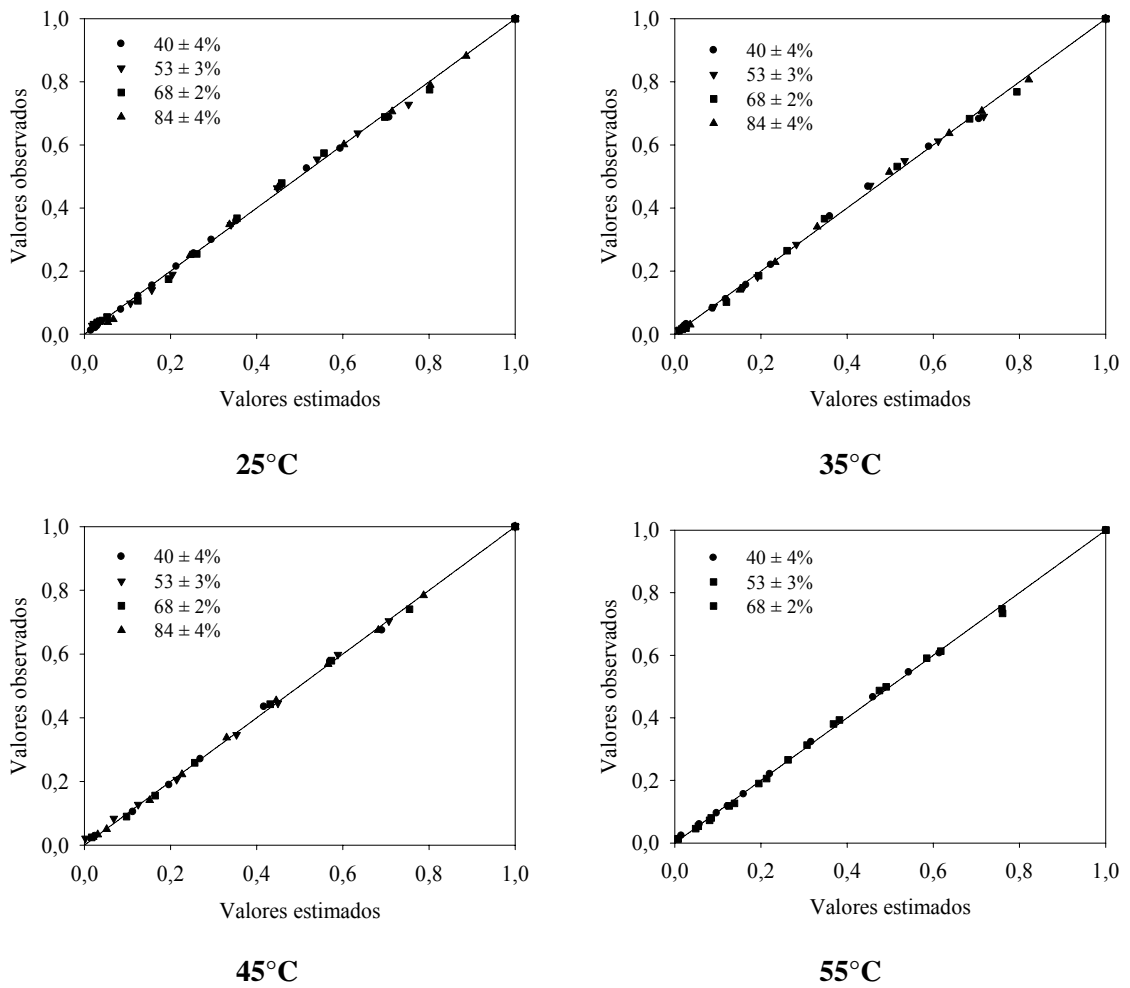


FIGURA 1. Valores de razão de umidade observados e estimados pelo modelo de Page para a secagem dos grãos de mamona

Nas Figuras 2 a 5, são apresentadas as curvas de secagem em camada fina dos grãos de mamona, contendo os valores observados e estimados pelo modelo de Page. As curvas de secagem estão representadas em função do tempo e umidade relativa do ar de secagem, respectivamente, para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. Nestas figuras, é possível observar a elevada concordância entre os valores observados e estimados para todas as condições estudadas.

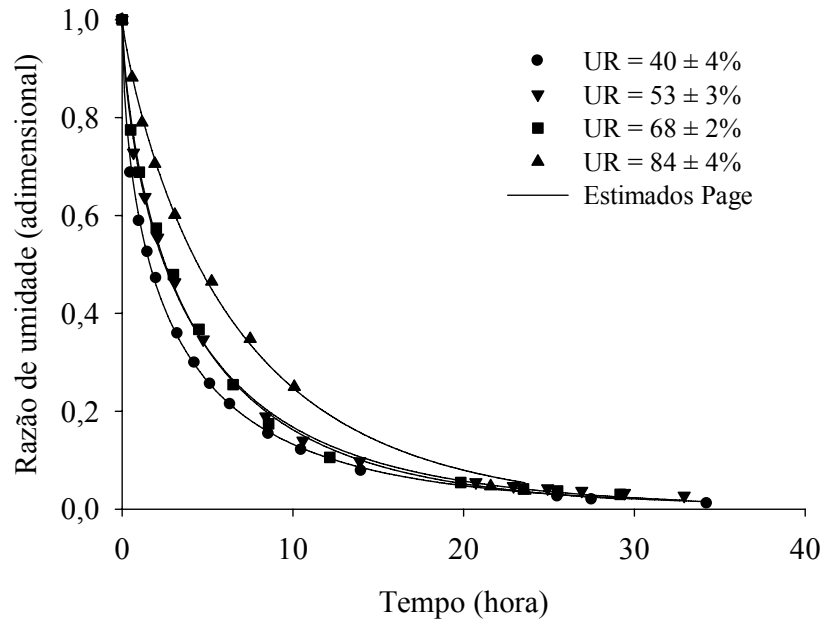


FIGURA 2. Valores observados e estimados, pelo modelo de Page, da razão de umidade durante a secagem dos grãos de mamona para a temperatura de 25°C e diferentes condições de umidade relativa do ar

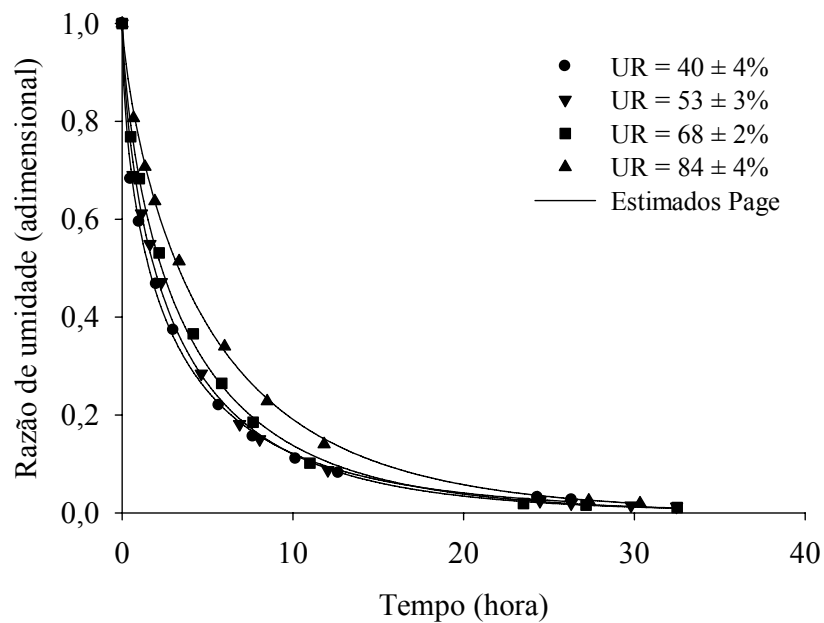


FIGURA 3. Valores observados e estimados, pelo modelo de Page, da razão de umidade durante a secagem dos grãos de mamona para a temperatura de 35°C e diferentes condições de umidade relativa do ar

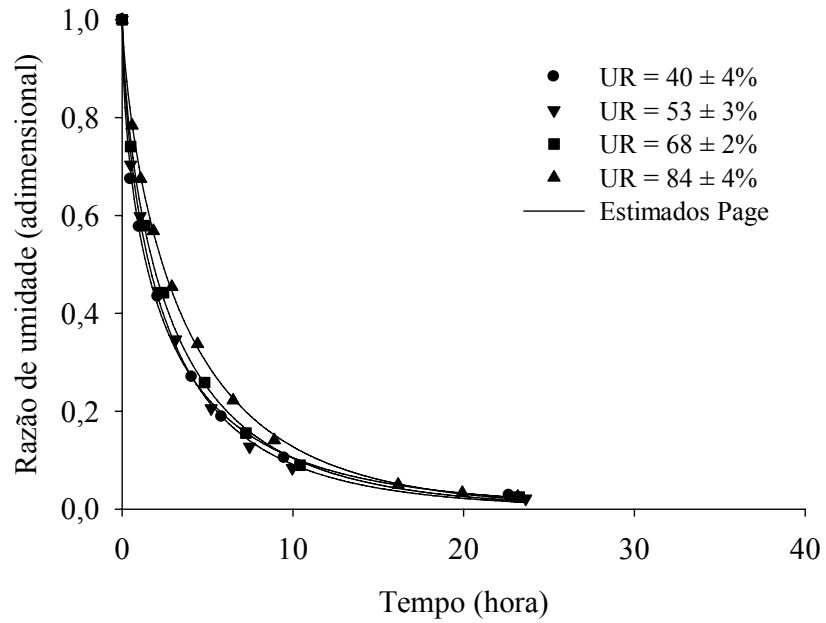


FIGURA 4. Valores observados e estimados, pelo modelo de Page, da razão de umidade durante a secagem dos grãos de mamona para a temperatura de 45°C e diferentes condições de umidade relativa do ar

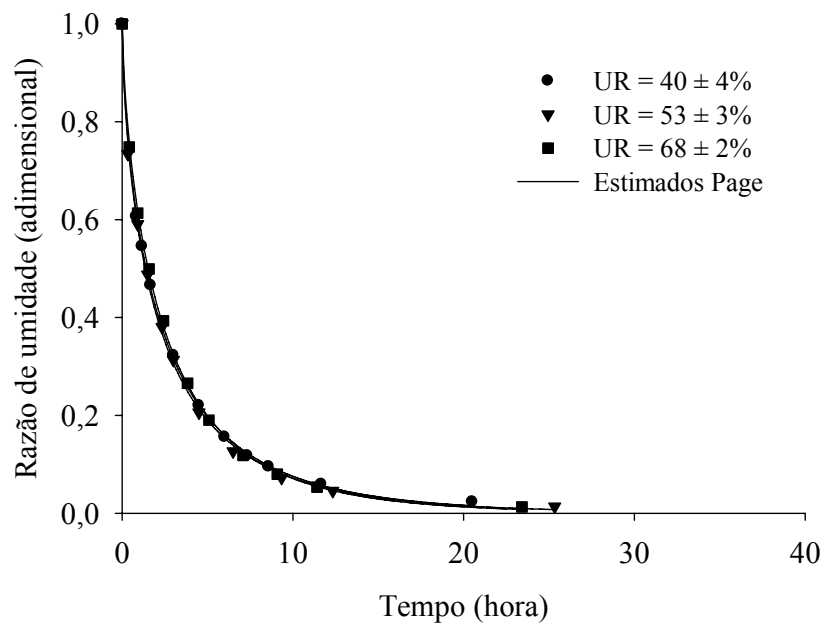


FIGURA 5. Valores observados e estimados, pelo modelo de Page, da razão de umidade durante a secagem dos grãos de mamona para a temperatura de 55°C e diferentes condições de umidade relativa do ar

De acordo com as Figuras 2, 3, 4 e 5, pode-se constatar o efeito significativo da temperatura sobre as curvas de secagem dos grãos de mamona. Observa-se que com o aumento da temperatura do ar de secagem, ocorre maior taxa de remoção de água do produto, fato também observado por diversos pesquisadores para inúmeros produtos agrícolas (Corrêa et al., 2007; Doymaz, 2007a; Kashaninejad et al., 2007; Martinazzo et al., 2007; Abalone et al., 2006; Kaleemullah & Kailappan, 2006; Doymaz, 2005; Mohapatra & Rao, 2005; Lahsasni et al., 2004; Midilli et al., 2002; Panchariya et al., 2002; Ozdemir & Devres, 1999). Ainda de acordo com as Figuras de 2 a 5, pode-se perceber que a secagem dos grãos de mamona ocorre no período de taxa de secagem decrescente, indicando que ocorre uma maior resistência à transferência de calor e massa do interior do produto para sua superfície (Kashaninejad et al., 2007).

Os resultados apresentados nas Figuras 2, 3, 4 e 5 mostram que, além da temperatura, a umidade relativa do ar de secagem também influencia a razão de umidade obtida na secagem dos grãos de mamona. Observa-se, também, que o aumento da temperatura reduz o efeito da umidade relativa do ar de secagem sobre a razão de umidade durante o processo de secagem. Esses resultados devem-se, provavelmente, ao comportamento das isotermas de equilíbrio higroscópico de produtos oleaginosos que apresentam pequenas variações do teor de água em função da variação da umidade relativa, principalmente dentro da faixa de umidade relativa utilizada neste experimento. Segundo Giner e Gely (2005), grãos e sementes oleaginosos apresentam aumento abrupto do teor de água para valores elevados de umidade relativa, enquanto para valores intermediários, essa variação é pouco pronunciada.

Madamba et al. (1996) não verificaram influência da umidade relativa do ar para a faixa de 8 a 24%, durante a secagem de alho, fato também observado por Kashaninejad et al. (2007), durante a secagem de nozes de pistachio com diferentes temperaturas do ar de secagem e umidade relativa do ar de 5 e 20%. A não influência da umidade relativa do ar sobre a razão de umidade encontrada por estes autores, provavelmente se deve aos reduzidos valores utilizados em suas pesquisas.

No Quadro 7, são apresentados os coeficientes do modelo de Page ajustados aos dados observados da cinética de secagem em camada fina dos grãos de mamona para as quinze combinações de temperatura e umidade relativa do ar.

QUADRO 7. Parâmetros do modelo de Page para diferentes condições de secagem dos grãos de mamona

Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	k (h ⁻¹)	n (adimensional)
25	40 ± 4	0,5203	0,5891
	53 ± 3	0,3743	0,6783
	68 ± 2	0,3607	0,7026
	84 ± 4	0,1923	0,8602
35	40 ± 4	0,5277	0,6016
	53 ± 3	0,4523	0,6706
	68 ± 2	0,3796	0,7173
	84 ± 4	0,2706	0,7863
45	40 ± 4	0,5616	0,6031
	53 ± 3	0,5078	0,6730
	68 ± 2	0,4553	0,6955
	84 ± 4	0,3597	0,7575
55	40 ± 4	0,5505	0,6709
	53 ± 3	0,5686	0,6653
	68 ± 2	0,5133	0,7119

No Quadro 7, observa-se que a magnitude da constante de secagem (k médio), que representa o efeito das condições externas de secagem, aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem. Segundo Madamba et al. (1996) e Babalis e Belessiotis (2004), a constante de secagem (k) pode ser utilizada como uma aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada à difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo. De um modo geral, para uma mesma temperatura, os valores da constante de secagem sofreram redução em seus valores com o aumento da umidade relativa do ar. Esses resultados indicam que a taxa de secagem se eleva com o aumento da temperatura e redução da umidade relativa.

Com relação ao coeficiente n do modelo de Page, que reflete a resistência interna do produto à secagem, em geral foi observado aumento dos seus valores com o aumento da umidade relativa para um mesmo valor de temperatura, e ligeira redução de seus valores com a elevação da temperatura.

Devido à suas variações com as condições de temperatura e umidade relativa estudadas, os coeficientes k e n do modelo de Page podem ser descritos pelas equações contidas no Quadro 8.

QUADRO 8. Equações ajustadas aos coeficientes k e n do modelo de Page

Parâmetro	Equação	SE	R ²
k	$k = 0,0050T - 0,0053UR + 0,5626$	0,0354	0,9159 ⁺⁺
n	$n = -8,75 \times 10^{-5}T + 0,0041UR + 0,4467$	0,0278	0,8705 ⁺⁺

⁺⁺ significativo a 1% pelo teste F.

As equações utilizadas para descrever os valores dos coeficientes k e n do modelo de Page em função da temperatura e da umidade relativa do ar apresentaram um bom ajuste, com valores razoáveis do coeficiente de determinação (R²) e significância da regressão a 5%, pelo teste F. Com isso, utilizando as equações apresentadas no Quadro 8 dos coeficientes k e n do modelo de Page, para todas as condições do ar de secagem testadas, pode-se estimar o teor de água do produto por meio da seguinte expressão:

$$M_{\theta} = M_e + (M_i - M_e) \exp \left[- (0,005T - 0,005UR + 0,563) t^{(-8,75 \times 10^{-5}T + 0,004UR + 0,447)} \right] \quad (17)$$

em que:

- t: tempo de secagem, horas;
- T: temperatura do ar de secagem, °C; e
- UR: umidade relativa do ar, %.

Na Figura 6, é apresentada a comparação entre os teores de água observados e os estimados pela Equação 17 para a secagem dos grãos de mamona em camada fina. De acordo com essa figura, observa-se que a Equação 17 apresenta boa estimativa dos teores de água dos grãos de mamona em função da temperatura e umidade relativa do ar de secagem, para um determinado tempo de secagem.

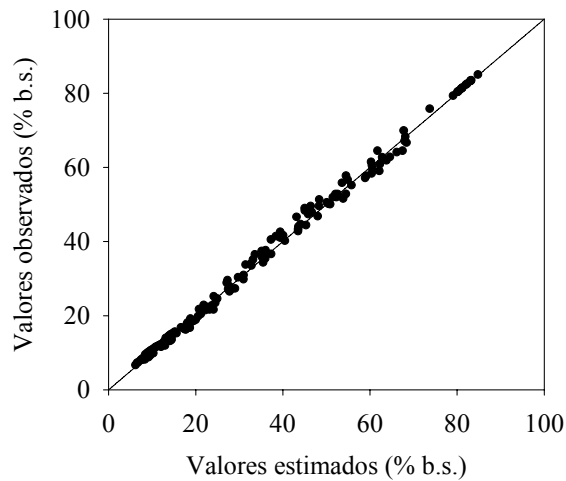


FIGURA 6. Correspondência entre valores observados e estimados, pela Equação 17, do teor de água dos grãos de mamona durante a secagem

2.3.1. Coeficiente de difusão efetivo

No Quadro 9, são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão obtidos durante a secagem dos grãos de mamona nas diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar. O coeficiente de difusão efetivo, assumindo-se a forma geométrica esférica e raio equivalente de 0,50 cm, foi obtido por meio de regressão não linear utilizando-se a Equação 14, com aproximação de oito termos, utilizando o software Statística 6.0[®]. Geralmente, o coeficiente de difusão efetivo é utilizado devido à pouca informação referente à forma de movimento da água durante a secagem, além da complexidade do processo.

Quadro 9. Coeficientes de difusão efetivo ajustados às diferentes condições de secagem em camada fina dos grãos de mamona.

Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	$D \times 10^{-10}$ ($m^2 s^{-1}$)	SE (adimensional)	R^2 (decimal)
25	40 ± 4	1,1801	0,0245	0,9932
	53 ± 3	0,8469	0,0268	0,9932
	68 ± 2	0,8524	0,0324	0,9909
	84 ± 4	0,5117	0,0710	0,9610
35	40 ± 4	1,2286	0,0282	0,9928
	53 ± 3	1,1115	0,0260	0,9940
	68 ± 2	0,9495	0,0345	0,9909
	84 ± 4	0,6786	0,0483	0,9827
45	40 ± 4	1,3868	0,0317	0,9920
	53 ± 3	1,3369	0,0309	0,9921
	68 ± 2	1,1786	0,0357	0,9908
	84 ± 4	0,9393	0,0413	0,9862
55	40 ± 4	1,5071	0,0259	0,9933
	53 ± 3	1,5643	0,0265	0,9937
	68 ± 2	1,4442	0,0317	0,9913

De acordo com o Quadro 9, observa-se que os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram com o incremento da temperatura do ar de secagem, para um mesmo valor de umidade relativa. Com o aumento da temperatura, a viscosidade da água diminui e, sendo a viscosidade uma medida da resistência do fluido ao escoamento, variações dessa propriedade implicam alterações na difusão da água nos capilares do grão, de modo a favorecer a movimentação desse fluido no produto. Além disso, outro fator que pode ser atribuído a essa variação do coeficiente de difusão efetivo é que, com a elevação da temperatura, aumenta-se o nível de vibração molecular das moléculas de água, o que também contribui para uma difusão mais rápida. Segundo Rizvi (1986), o coeficiente de difusão efetivo é dependente da temperatura do ar de secagem, além da variedade e composição dos materiais, dentre outros. O calor de sorção, que é uma medida da mobilidade da água dentro do produto, é outro fator que afeta a difusividade (Madamba et al., 1996).

Durante a secagem dos grãos de mamona, os coeficientes de difusão apresentaram magnitudes entre $0,5117 \times 10^{-10}$ e $1,5643 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$, utilizando o raio equivalente inicial dos grãos, para a faixa de temperatura de 25 a 55 °C. Os valores do coeficiente de difusão calculados para os grãos de mamona estão coerentes com os

relatados na literatura para secagem de produtos agrícolas que, de acordo com Madamba et al. (1996), apresentam-se na ordem de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ainda de acordo com o Quadro 9, observa-se que, de um modo geral, para uma mesma temperatura, não se verifica uma tendência consistente de variação do coeficiente de difusão com a umidade relativa do ar. Dessa forma, para cada temperatura do ar de secagem utilizada, foi feita a média dos valores do coeficiente de difusão efetivo obtido para os diferentes valores de umidade relativa. A dependência do coeficiente de difusão com relação à temperatura do ar de secagem tem sido satisfatoriamente descrita pela equação de Arrhenius (Corrêa et al., 2007; Goneli et al., 2007; Kashaninejad et al., 2007; Martinazzo et al., 2007; Resende et al., 2007; Resende et al., 2005; Madamba et al., 1996).

A Figura 7 mostra os valores de $\ln(D_{ef})$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T_a$).

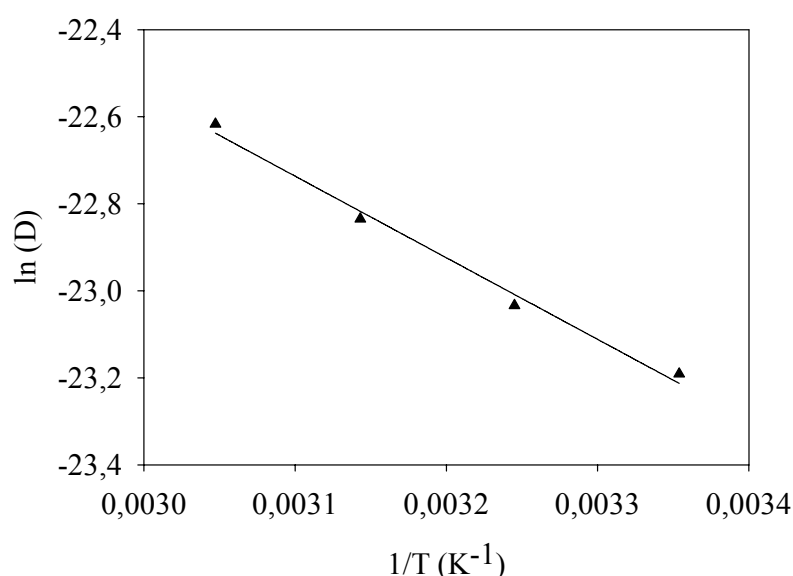


FIGURA 7. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão, em função da temperatura do ar de secagem, durante a secagem dos grãos de mamona.

A inclinação da curva da representação de Arrhenius fornece a relação E_a/R , enquanto a sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de D_0 . A Equação 18 apresenta os coeficientes da equação ajustada para o coeficiente de difusão efetivo dos grãos de mamona, calculados de acordo com a Equação 16.

$$k = 4,4618 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{15.248,7689}{R T_a}\right) \quad (18)$$

Como pode ser observado na Equação 18, a energia de ativação para a difusão líquida dos grãos de mamona foi de aproximadamente 15,25 kJ mol⁻¹. Nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade de água no produto. A energia de ativação é uma barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado no produto (Kashaninejad et al., 2007).

No Quadro 10, são apresentados os valores de energia de ativação obtidos por diversos autores, trabalhando com os mais diferentes produtos agrícolas. Segundo Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para os produtos agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ mol⁻¹.

Quadro 10. Energia de ativação (E_a), em kJ mol⁻¹, para diversos produtos agrícolas.

Produto	E _a (kJ mol ⁻¹)	Referência
Grãos de mamona	15,25	Presente estudo
Feijão vermelho	40,08	Resende et al. (2007)
Folhas de capim limão	63,47	Martinazzo et al. (2007)
Nozes de pistachio	30,79	Kashaninejad et al. (2007)
Semente de abóbora	33,15	Sacilik (2007)
Semente de quinoa	37,98	Gelly & Santalla (2007)
Soja (secas abaixo de 50°C)	16,60	Gely & Giner (2007)
Soja (secas acima de 50°C)	28,80	Gely & Giner (2007)
Trigo	42,00	Goneli et al. (2007)
Arroz em casca	34,80	Resende et al. (2005)
Trigo parbolizado	27,01	Mohapatra & Rao (2005)

2.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de temperatura e umidade relativa utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) Baseando-se em parâmetros estatísticos, os modelos de Page, Henderson e Pabis e Midilli, dentre os modelos testados, são os que melhor representam o processo de secagem dos grãos de mamona, tendo sido o tradicional modelo de Page selecionado para descrever a cinética de secagem dos grãos de mamona em camada fina;
- 2) O aumento da temperatura e a redução da umidade relativa do ar de secagem promovem maior taxa de remoção de água do produto. Além disso, com o aumento da temperatura, reduz-se o efeito da umidade relativa do ar de secagem sobre a razão de umidade durante o processo de secagem;
- 3) A relação entre as constantes k e n do modelo de Page com a temperatura e umidade relativa do ar de secagem foi satisfatoriamente descrita por uma equação matemática para representação do teor de água dos grãos de mamona em função do tempo de secagem;
- 4) O coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura, apresentando valores entre $0,5117 \times 10^{-10}$ e $1,5643 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, utilizando o raio equivalente inicial dos grãos de mamona para a faixa de temperatura de 25 a 55 °C; e
- 5) A relação do coeficiente de difusão com a temperatura de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, que apresenta uma energia de ativação para a difusão líquida durante a secagem dos grãos de mamona de $15,25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABALONE, R.; GASTÓN, A.; CASSINERA, A.; LARA, M.A. Thin layer drying of amaranth seeds. **Biosystems Engineering**, v.93, p.179-188, 2006.
- 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**, v.3, p.349-353, 1999.
- BABALIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.449-458, 2004.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; VEJA-MERCADO, H. **Deshidratación de alimentos**. Ed. ACRIBIA S.A. 2000, 297p.
- BERBERT, P.A.; QUEIROZ, D.M.; SILVA, J.S.; PINHEIRO FILHO, J.B. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.60, p.167-173, 1995.
- BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 365p.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CHRISTENSEN, C.M.; KAUFMANN, H.H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C.M. **Storage of cereal grain and their products**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1974. p.158-192.
- CORRÊA, P.C.; ARAÚJO, E.F.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.2, p.110-119, 2003.
- CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A.P.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.501-507, 2007.
- DOYMAZ, I. Air drying characteristics of tomatoes. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.1291-1297, 2007a.
- DOYMAZ, I. The kinetics of forced convective air-drying of pumpkin slices. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.243-248, 2007b.
- DOYMAZ, I. Thin-layer drying behaviour of mint leaves. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.370-375, 2006.
- DOYMAZ, I. Drying characteristics and kinetics of okra. **Journal of Food Engineering**, v.69, p.275-279, 2005.

- DOYMAZ, I.; PALA, M. The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.125-130, 2003.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis.**: John Wiley & Sons, 3th edition, New York, 1998. 712 p.
- GELY, M.C.; GINER, S.A. Diffusion coefficient relationships during drying of soya bean cultivars. **Biosystems Engineering**, v.96, p.213-222, 2007.
- GELY, M.C.; SANTALLA, E.M. Moisture diffusivity in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds: Effect of air temperature and initial moisture content of seeds. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.1029-1033, 2007.
- GINER, S.A.; GELY, M.C. Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. **Biosystems Engineering**, v.92, p.217-227, 2005.
- GONELI, A. L. D.; CORREA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.135-140, 2007.
- GUNHAN, T.; DEMIR, V.; HANCIOGLU, E.; HEPBASLI, A. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v.46, p.1667-1679, 2005.
- KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Modelling of thin-layer drying kinetics of red chillies. **Journal of Food Engineering**, v.76, p.531-537, 2006.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.98-108, 2007.
- KEEY, R.B. **Drying: Principles and practice.** New York: Pergamon Press. 1972. 358p.
- LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M.; JAOUHARI, J.T. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). **Journal of Food Engineering**, v.61, p.173-179, 2004.
- MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin layer drying characteristic of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p.75-97, 1996.
- MARTINAZZO, A.P.; CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MELO, E.C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, p.301-306, 2007.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A. New model for single-layer drying. **Drying Technology**, v.20, p.1503-1513, 2002.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. p.513-518, 2005.

- MOSHENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- OZDEMIR, M.; DEVRES, Y. O. The thin layer drying characteristics of halzenuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, v.42, p.225-233, 1999.
- PANCHARIYA, P.C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A.L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v.52, p.349–357, 2002.
- PARK, K.J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F.P.R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). **Journal of Food Engineering**, v.51, p.193-199, 2002.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; MARTINAZZO, A.P.; RIBEIRO, R.M. Contração volumétrica na difusão líquida durante o processo de secagem do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.30, p.163-171, 2005.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; JARÉN, C.; MOURE, A.J. Bean moisture diffusivity and drying kinetics: a comparison of the liquid diffusion model when taking into account and neglecting grain shrinkage. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v.5, p.51-58, 2007.
- RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In M. A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds.), **Engineering properties of foods**. NY: Marcel Dekker Inc., 1986.
- ROCA, E.; GUILLARD, V.; BROYART, B.; GUILBERT, S.; GONTARD, N. Effective moisture diffusivity modeling food structure and hygroscopicity. **Food Chemistry**, v.106, p.1428–1437, 2008.
- SACILIK, K. Effect of drying methods on thin-layer drying characteristics of hull-less pumpkin (*Cucurbita pepo* L.). **Journal of Food Engineering**, v.79, p.23-30, 2007.
- THOMPSON, T.L.; PEART, R.M.; FOSTER, G.H. Mathematical simulation of corn drying: A new model. **Transactions of the ASAE**, v.11, p.582-586, 1968.
- YILBAS, B.S.; HUSSAIN, M.M.; DINCER, I. Heat and moisture diffusion in slab products to convective boundary condition. **Heat and Mass Transfer**, v.39, p.471–476, 2003.
- ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v.14, p.2225–2253, 1996.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS GRÃOS E FRUTOS DE MAMONA DURANTE A SECAGEM

3.1.INTRODUÇÃO

A mamoneira é uma oleaginosa de relevante importância econômica para o Brasil, sendo produzida tradicionalmente em pequenas e médias propriedades, gerando emprego e renda em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial, além da perspectiva de seu potencial energético na produção de biodiesel, tornando-se um agronegócio bastante promissor.

O grão de mamona é constituído de 65% de amêndoa e 35% de casca, em termos médios, e a sua composição química muda de acordo com a variedade e região de cultivo. Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo e como subproduto a torta de mamona, após o esmagamento dos grãos (Freire, 2001). Os frutos de mamona, segundo Beltrão et al. (2001), são cápsulas tricocas, geralmente compostos de três grãos, podendo ser lisas ou com estruturas semelhantes a espinhos, denominadas acúleos. De acordo com sua abertura durante o amadurecimento, podem ser classificados como deiscentes, com abertura do fruto, e indeiscentes, quando não ocorre abertura.

Devido à possibilidade de uso do óleo de mamona como matéria-prima para a produção de biodiesel, a cultura da mamona vem apresentando um elevado crescimento nos últimos anos, com expansão de novas áreas de plantio e com a adesão de um maior número de produtores e indústrias a esse agronegócio. Apesar do crescimento observado, a obtenção de grãos de boa qualidade é um desafio que ainda não foi totalmente superado para esta cultura. Normalmente, após serem colhidos e beneficiados, os grãos não estão aptos para ser armazenados, comercializados ou semeados, devido à elevada quantidade de impurezas provenientes do descascamento dos frutos.

O beneficiamento dos frutos de mamona é um dos principais fatores limitantes ao crescimento da cultura, sendo uma etapa muito importante para a definição da qualidade do grão. Os grãos de mamona têm tamanhos muito variados entre diferentes cultivares, e as máquinas geralmente são reguladas para um único tamanho e, ainda

assim, adaptadas de máquinas destinadas ao beneficiamento de cereais (Silva et al., 2001). Os principais problemas provocados pelo descascamento são grãos não descascados (também chamadas de marinheiros) e grãos quebrados. A indústria aceita no máximo 10% de marinheiros, pois acima disso a eficiência de extração de óleo é comprometida. A quebra do produto é a principal causa da acidificação do óleo, comprometendo a qualidade desse produto.

Na busca para estabelecer um cenário global de agricultura cada vez mais competitiva e lucrativa, torna-se necessária a busca por novas tecnologias que possam aperfeiçoar todas as fases do processo produtivo. Nesse sentido, o conhecimento das propriedades físicas de produtos agrícolas é de fundamental importância para uma correta conservação e para o dimensionamento e operação de equipamentos para as principais operações de colheita e pós-colheita de produtos agrícolas.

Com a finalidade de minimizar os custos de produção para maior competitividade e melhoria da qualidade do produto processado, a determinação e o conhecimento do comportamento das propriedades físicas dos frutos e grãos de mamona são os principais fatores que contribuem para o adequado desenvolvimento de processos e simulações, que visem a aperfeiçoar o sistema produtivo dessa cultura.

Projetos de máquinas para o processamento, classificação e dimensionamento de outros equipamentos destinados à pós-colheita de produtos agrícolas requerem dados relativos às propriedades físicas, especialmente as propriedades geométricas. Informações a respeito do tamanho, volume, porosidade e massa específica, entre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares. Juntamente com o teor de água, a massa específica, a porosidade e o volume são parâmetros utilizados para determinar as condições de secagem e armazenagem de produtos agrícolas e, conseqüentemente, possibilitar a predição de perdas de qualidade do material até o momento de sua comercialização.

Dentre os processos utilizados para a manutenção da qualidade de produtos agrícolas após a colheita, a secagem é um dos mais empregados como forma de reduzir a atividade de água no produto. Com a redução do teor de água até níveis seguros, inibe-se o crescimento de microrganismos, reduz-se a possibilidade de proliferação de insetos pragas, além de minimizar mudanças físicas e químicas durante o armazenamento, que contribuem decisivamente para a perda de qualidade do produto.

As propriedades físicas, em função do teor de água e de outros fatores durante a secagem, têm sido determinadas por diversos pesquisadores para os mais diferentes

produtos agrícolas, como: frutos e grãos de amendoim (Aydin, 2007); semente de coentro (Coşkuner & Karababa, 2007); semente de beterraba (Dursun et al., 2007); castanhas e grãos descascados de pistachio (Razavi et al., 2007a, b); milho-pipoca (Karababa, 2006); semente de sorgo (Mwithiga & Sifuna, 2006); trigo (Corrêa et al., 2006); feijão (Resende et al., 2005); lentilha (Bhattacharya et al., 2005); semente de quiabo (Çalışır et al., 2005); soja (Ribeiro et al., 2005); semente de abóbora (Paksoy e Aydin, 2004); semente de amaranto (Abalone et al., 2004); semente de girassol (Santalla & Mascheroni, 2003); milho (Baryeh, 2002); café em pergaminho (Pérez-Alegria et al., 2001), dentre outros.

Uma das mais importantes mudanças físicas que ocorrem nos produtos agrícolas durante a secagem é a redução do seu volume externo. A perda de água causa danos à estrutura celular do produto levando a uma mudança na forma e a um decréscimo em sua dimensão (Mayor & Sereno, 2004). Segundo Ramos et al. (2003), a redução do conteúdo de água durante o processo de secagem origina uma redução no tamanho do tecido celular, fenômeno este usualmente chamado de contração volumétrica. A contração volumétrica pode ser muito intensiva dependendo do método de secagem aplicado (Krokida & Maroulis, 1997) e das condições de secagem, afetando os parâmetros da transferência de calor e massa e devendo ser considerada no estabelecimento de modelos de secagem (Ramos et al., 2003).

As variações volumétricas, causadas pela desidratação, são relatadas como as principais causas das alterações das principais propriedades físicas dos produtos agrícolas (Ratti, 1994; Sokhansanj & Lang, 1996). Segundo Ramos et al. (2005) e Carmo e Lima (2004), as modificações no produto referente à sua contração volumétrica também devem ser incluídas nos modelos para uma completa descrição, precisão e análise do fenômeno de secagem.

As bases teóricas para o conhecimento do processo de contração volumétrica envolvem complexas leis mecânicas e de deformação de materiais (Towner, 1987). No entanto, vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando aproximações e modelos empíricos na tentativa de melhor representar esse complicado fenômeno em produtos de natureza biológica (Koç et al., 2008; Ochoa et al., 2007; Corrêa et al., 2006; Resende et al., 2005; Ribeiro et al., 2005; Mayor e Sereno, 2004; Afonso Júnior et al., 2003; Afonso Júnior et al., 2000; Krokida e Maroulis, 1997).

Khraisheh et al. (2004) observaram que a contração volumétrica dos produtos agrícolas durante a secagem ocorre de maneira heterogênea. No início da secagem, aparentemente, o produto permanece com a estrutura intacta e mantém sua forma

original. Entretanto, com a retirada de água, acontece o seu encolhimento que é acompanhado da deformação das partículas, formação de poros e demais mudanças microestruturais (Koç et al., 2008).

Considerando a importância e a variabilidade existentes nas propriedades físicas dos produtos agrícolas de diferentes espécies e variedades, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de determinar e avaliar as propriedades físicas e a contração volumétrica de frutos e grãos de mamona ao longo do processo de secagem, bem como ajustar modelos matemáticos aos valores experimentais.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Divino, MG. A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo local, a fim de evitar influência sobre os resultados. Os frutos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos eram homogeneizados e então colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para serem imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises posteriores.

Os frutos foram colhidos manualmente com um teor de água de aproximadamente 2,50 (decimal b.s.). Após a colheita, os grãos foram retirados manualmente dos frutos, apresentando um teor de água de aproximadamente 0,51 (decimal b.s.).

Após a homogeneização e preparação das amostras, o produto foi submetido à secagem em estufa com ventilação forçada, a uma temperatura de 40 °C. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até atingir o teor de água final de aproximadamente 0,13 (decimal b.s.), para os frutos e 0,09 (decimal b.s.) para os grãos. O acompanhamento da redução da massa durante a secagem foi realizado com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01g. Os teores de água dos frutos e

grãos de mamona foram determinados pelo método da estufa, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, em duas repetições (Brasil, 1992).

Durante a secagem, para cada teor de água obtido, amostras eram homogeneizadas e encaminhadas para a determinação de suas propriedades físicas, sempre em triplicata.

3.2.1 Porosidade (ϵ)

A porosidade intergranular da massa de grãos de mamona foi determinada utilizando-se um picnômetro eletrônico de comparação a ar, equipado com dispositivo automático da injeção de ar e controle da pressão (Figura 1), segundo o processo descrito por Day, citado por Mohsenin (1986).



FIGURA 1. Foto do picnômetro eletrônico de comparação a ar.

Devido à presença de espinhos ao longo de todo o fruto da variedade estudada, a porosidade da massa de frutos de mamona foi determinada de acordo com a equação descrita por Mohsenin (1986):

$$\epsilon = \left[1 - \left(\frac{\rho_a}{\rho_u} \right) \right] 100 \quad (1)$$

em que:

ϵ : porosidade, %.

ρ_a : massa específica aparente, kg m^{-3} ;

ρ_u : massa específica unitária, kg m^{-3} ;

3.2.2. Massa específica aparente (ρ_a) e unitária (ρ_u)

A massa específica aparente (ρ_a) da massa de grãos e frutos de mamona, expressa em kg m^{-3} , foi determinada utilizando-se uma balança de peso hectolítrico, com capacidade de um litro.

Para os grãos, a massa específica unitária (ρ_u), expressa em kg m^{-3} , foi determinada utilizando-se a Equação 1, conhecendo-se a massa específica aparente e a porosidade. Para os frutos, a massa específica unitária foi determinada pela relação entre a massa e o volume de cada fruto. Para a determinação do volume, os frutos de mamona foram considerados como esferóides triaxiais, sendo medidas suas dimensões características, eixos ortogonais (Figura 2), em trinta frutos, sendo estas obtidas feitas com um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Para essas determinações, desconsideraram-se os espinhos que são característicos desta variedade analisada.

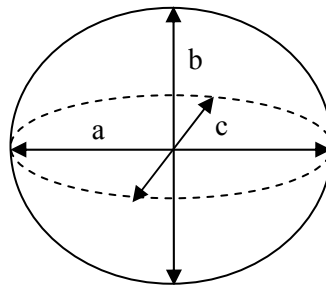


FIGURA 2. Desenho esquemático do fruto de mamona, considerado como esferóide tri axial, com suas dimensões características

em que:

- a: comprimento ou maior eixo, mm;
- b: largura ou eixo médio, mm; e
- c: espessura ou menor eixo, mm.

Após determinadas suas dimensões características, o volume (V) dos frutos foi determinado como proposto por Mohsenin (1986), de acordo com a seguinte expressão:

$$V = \frac{\pi(abc)}{6} \quad (2)$$

3.2.3. Massa de 1000 frutos e grãos (M_{1000})

A massa de 1000 frutos e grãos foi determinada de acordo com a Regra de Análises de Sementes – RAS, com a pesagem de 8 repetições de 100 grãos ou frutos, sendo posteriormente ajustadas para 1000. Estas determinações foram feitas para cada teor de água ao longo da secagem, utilizando-se uma balança eletrônica com resolução de 0,01 g, sendo os resultados expressos em g.

3.2.4. Forma e tamanho

A forma e o tamanho dos frutos e grãos de mamona, considerados esferóides tri axiais, foram analisados pela esfericidade, circularidade, área projetada e área superficial, a partir das medidas das dimensões características, eixos ortogonais, em trinta repetições, obtidas por meio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Para os frutos, as dimensões características foram determinadas conforme descrito no item 3.2.2. Para os grãos, as dimensões características foram determinadas, desconsiderando-se a carúncula, de acordo com a Figura 3.

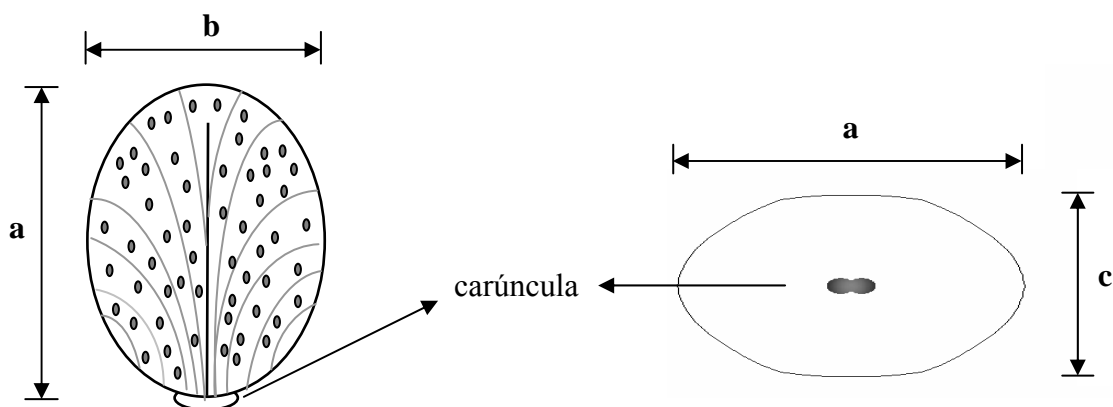


FIGURA 3. Desenho esquemático das dimensões de um grão de mamona, considerado como um esferóide tri axial.

A esfericidade (E_s) dos frutos e grãos de mamona, em porcentagem (%), foi calculada utilizando-se a expressão a seguir, proposta por Mohsenin (1986):

$$E_s = \left[\frac{(abc)^{1/3}}{a} \right] 100 \quad (3)$$

A circularidade (C) dos frutos e grãos de mamona, em porcentagem (%), foi determinada pela seguinte expressão (Mohsenin, 1986):

$$C = \left(\frac{b}{a} \right) 100 \quad (4)$$

A área projetada (A_p), em mm^2 , dos frutos e grãos de mamona foi determinada pela seguinte expressão:

$$A_p = \frac{\pi ab}{4} \quad (5)$$

A área superficial (S), em mm^2 , dos frutos e grãos de mamona, foram calculadas pela analogia a uma esfera de mesmo diâmetro geométrico médio (D_g), usando a seguinte expressão (Tunde-Akintunde & Akintunde, 2004):

$$S = \pi D_g \quad (6)$$

onde (Mohsenin, 1986):

$$D_g = (abc)^{1/3} \quad (7)$$

3.2.5. Índice de contração da massa e unitária (ψ)

O índice de contração volumétrica da massa de grãos e frutos de mamona durante a secagem do produto foi determinado pela relação entre o volume para cada teor de água (V) e o volume inicial (V_0), como mostrado a seguir:

$$\psi = \frac{V}{V_0} \quad (8)$$

em que:

ψ : índice de contração volumétrica, decimal;

V: volume em cada teor de água, m^3 ; e

V_0 : volume inicial , m³.

Para o acompanhamento da redução do volume da massa durante cada medição, o produto foi transferido para um cilindro de acrílico graduado, com capacidade de 1 litro, para os grãos e de 2 litros para os frutos. O índice de contração volumétrica unitária dos grãos e dos frutos de mamona foi determinado de acordo com a Equação 8. Para a determinação do volume do produto, foi utilizada a Equação 2, de acordo com as Figuras 2 e 3, respectivamente, para os frutos e grãos de mamona.

Aos dados experimentais do índice de contração volumétrica unitária e da massa, foram ajustados os modelos matemáticos descritos pelas expressões listadas no Quadro 1.

QUADRO 1. Modelos utilizados para simular o índice de contração volumétrica de produtos agrícolas

Referência	Modelo	
Bala e Woods (1984) modificado	$\psi = 1 - A \{ 1 - \exp[-B (M_0 - M)] \}$	(9)
Corrêa et al. (2004)	$\psi = \frac{1}{A + B \exp(M)}$	(10)
Exponencial	$\psi = A \exp(B M)$	(11)
Linear	$\psi = A + B M$	(12)
Polinomial	$\psi = A + B M + C M^2$	(13)
Rahman (1995)	$\psi = 1 + \beta (M - M_0)$	(14)

em que:

M: teor de água, decimal b.s.;

M_0 : teor de água inicial, decimal b.s.;

A, B, C: parâmetros que dependem do produto; e

β : coeficiente de contração volumétrica, adimensional.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, realizou-se a análise de regressão não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 6.0[®]. Os modelos foram selecionados considerando-se a magnitude do

coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e do erro padrão da estimativa (SE), além da verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10% como um dos critérios para seleção dos modelos, de acordo com Mohapatra e Rao (2005). O erro médio relativo e o desvio-padrão da estimativa, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes expressões:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (15)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (16)$$

em que:

Y: valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Propriedades físicas dos grãos de mamona

Nas Figuras 4 e 5, são apresentados os valores experimentais e estimados da massa específica aparente e unitária dos grãos de mamona, para diferentes teores de água durante a secagem.

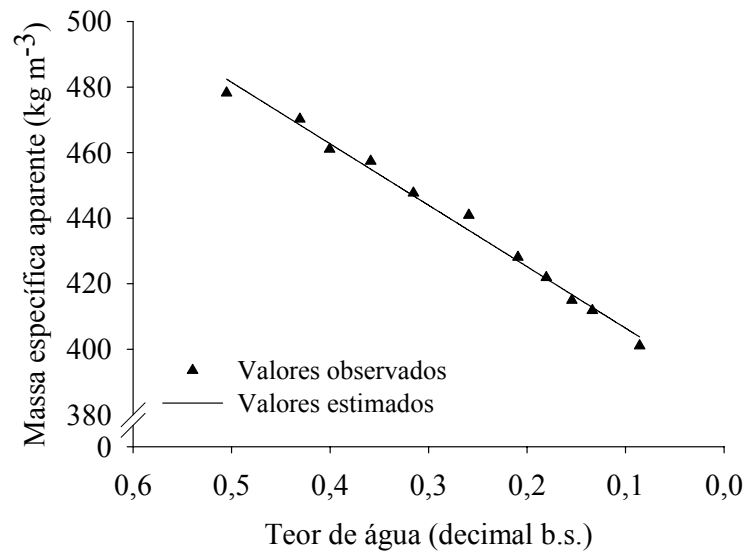


FIGURA 4. Valores observados e estimados da massa específica aparente dos grãos de mamona em função do teor de água.

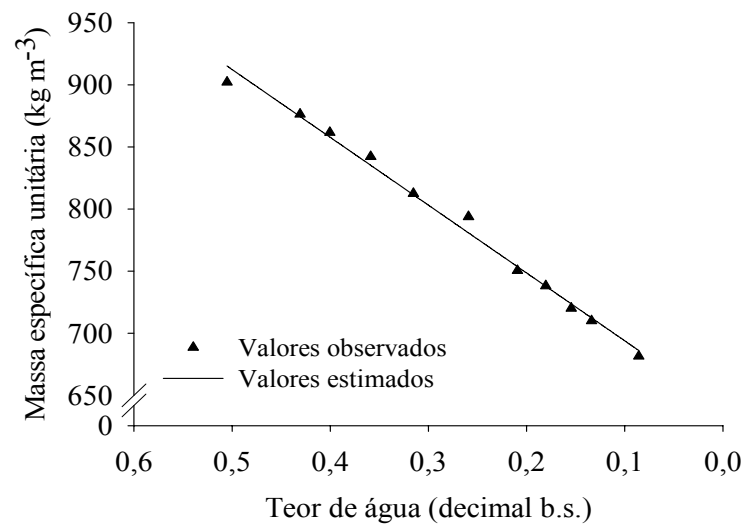


FIGURA 5. Valores observados e estimados da massa específica unitária dos grãos de mamona em função do teor de água.

De acordo com as Figuras 4 e 5, verifica-se que houve uma redução da massa específica aparente e da massa específica unitária dos grãos de mamona com a redução do teor de água devido à secagem. Esses resultados são contrários aos observados na maioria dos produtos agrícolas, em que ocorre aumento das massas específicas aparente e unitária com a redução do teor de água (Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Karababa, 2006; Corrêa et al., 2006; Resende et al., 2005; Ribeiro et al., 2005).

Devido ao efeito combinado entre a presença de espaços vazios no interior do grão e à reduzida contração de suas dimensões, o volume dos grãos permanece praticamente constante, enquanto ocorre redução de sua massa durante a secagem. Esses resultados evidenciam que o encolhimento dos grãos de mamona não acompanha a redução de sua massa com a secagem, concordando com os resultados encontrados para castanhas e grãos de pistachio (Razavi et al., 2007b), arroz em casca (Reddy & Chakraverty, 2004), sementes de abóbora (Paksoy e Aydin, 2004), café com pergaminho (Pérez-Alegria et al., 2001; Chandrasekar & Viswanathan, 1999) e frutos de café (Couto et al., 1999), dentre outros.

Os valores experimentais da massa específica aparente e unitária para os grãos de mamona variaram de 478 a 401 kg m⁻³ e de 902 a 682 kg m⁻³, respectivamente, para o teor de água do produto variando de 0,51 a 0,09 (decimal b.s.). De acordo com as Figuras 4 e 5, é possível observar que a redução nos valores da massa específica aparente e unitária com a redução do teor de água dos grãos pode ser satisfatoriamente representada por um modelo linear simples. Os modelos lineares ajustados aos dados observados, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R²), são apresentados no Quadro 2.

Na Figura 6, são apresentados os valores experimentais e estimados da porosidade da massa dos grãos de mamona, em função do teor de água (decimal b.s.).

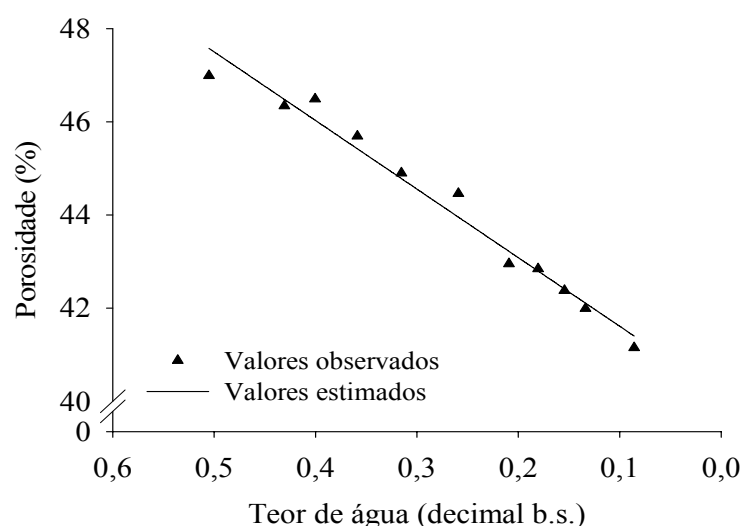


FIGURA 6. Valores observados e estimados da porosidade dos grãos de mamona em função do teor de água.

Observa-se que a porosidade dos grãos de mamona apresentou comportamento semelhante ao da maioria dos produtos agrícolas, com redução em seus valores com a redução do teor de água. A variação da porosidade foi da ordem de 47% para 41%, com redução do teor de água de 0,51 a 0,09 (decimal b.s.). O modelo de regressão linear simples representa satisfatoriamente os valores experimentais, com o coeficiente angular da reta sendo significativo a 1% de probabilidade pelo teste “t”, e apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), conforme pode ser observado no Quadro 2.

Corrêa et al. (2006) também constataram o mesmo comportamento linear para a porosidade dos grãos de trigo durante a secagem, embora esses grãos tenham apresentado maiores valores de porosidade quando comparados aos dos grãos de mamona. Este fato, possivelmente, deve-se a diferenças no maior tamanho e na geometria dos grãos de mamona quando comparadas com os grãos de trigo, proporcionando, para um mesmo volume, uma menor quantidade de espaços intergranulares.

O efeito da variação do teor de água na massa de 1000 grãos de mamona é apresentado na Figura 7.

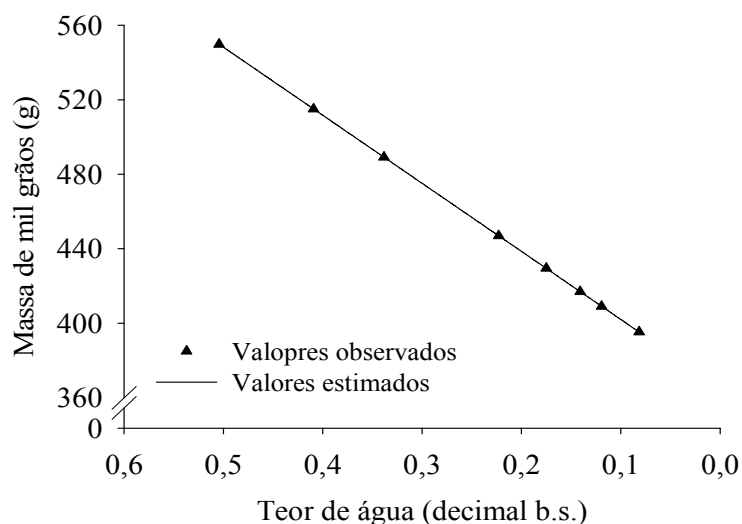


FIGURA 7. Valores observados e estimados da massa de mil grãos de mamona em função do teor de água.

De acordo com a Figura 7, percebe-se que ocorre redução da massa de mil grãos de mamona com a redução do teor de água. Além disso, a equação linear simples representa adequadamente os dados experimentais, apresentando significância a 1% de

probabilidade pelo teste “t” dos coeficientes do modelo, e elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), conforme pode ser observado no Quadro 2. Estes resultados concordam com os obtidos por outros pesquisadores que observaram comportamento semelhante para diversos produtos agrícolas (Aydin, 2007; Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Karababa, 2006; Mwithiga & Sifuna, 2006; Çalişir et al., 2005).

Analisando os resultados, verifica-se ainda que, com a redução do teor de água de 0,51 para 0,09 (decimal b.s.), a massa de 1000 grãos de mamona variou de 550 a 395g. Segundo Nóbrega et al. (2001), a massa de mil grãos de mamona pode ser classificada como *alta*, quando os valores encontrados forem superiores a 500g; *média*, quando os valores de massa de mil grãos se encontrarem entre os valores de 400 e 500g; e *baixa*, quando forem inferiores a 400g. Dessa forma, tomando-se o teor de água de 0,09 (decimal b.s.) como referência, os grãos de mamona da variedade utilizada neste trabalho têm sua massa de mil grãos classificada como baixa.

No Quadro 2, são apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados de massa específica aparente e unitária, porosidade e massa de mil grãos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as propriedades físicas dos grãos de mamona, apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), superiores a 97%.

QUADRO 2. Equações ajustadas aos valores das propriedades físicas dos grãos de mamona em função do teor de água.

Variável analisada	Modelo	R^2 (%)
Massa específica aparente	$\rho_a = 187,5958 M + 387,6509$	98,92 ⁺⁺
Massa específica unitária	$\rho_u = 546,1636 M + 639,2531$	99,09 ⁺⁺
Porosidade	$\varepsilon = 14,7321 M + 40,1359$	97,13 ⁺⁺
Massa de mil grãos	$M_{1000} = 365,3936 M + 365,5197$	99,99 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

3.3.2. Análise da forma e do tamanho dos grãos de mamona

Na Figura 8, são apresentados os valores experimentais e estimados das dimensões características e do diâmetro geométrico médio dos grãos de mamona, em função do teor de água (decimal b.s.).

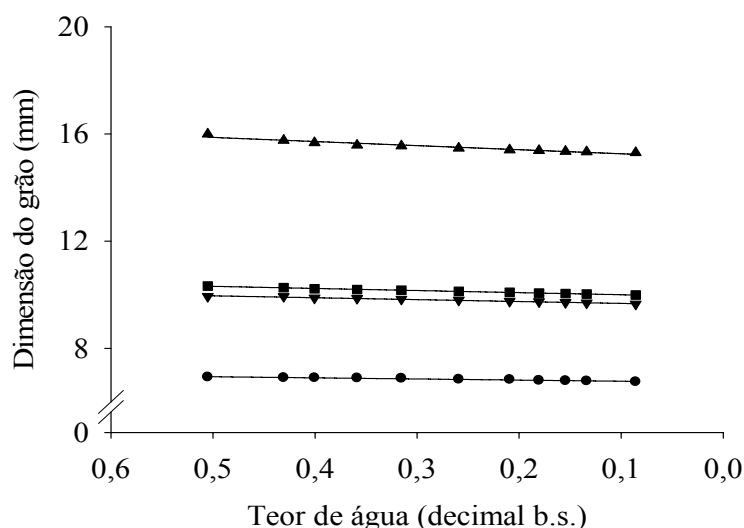


FIGURA 8. Valores observados e estimados dos eixos ortogonais dos grãos de mamona em função do teor de água.

Verifica-se na Figura 8 que todas as dimensões dos grãos de mamona (comprimento, largura e espessura) reduziram-se linearmente com a redução do teor de água, tendência também observada para os valores do diâmetro geométrico médio. Esses resultados concordam com os encontrados por Razavi et al. (2007a), trabalhando com castanhas e grãos de pistachio.

De acordo com a Figura 8, observa-se que as dimensões dos grãos de mamona se reduziram de 4,33; 2,88 e 2,51%, respectivamente, para o comprimento (a), largura (b) e espessura (c), em relação à suas dimensões iniciais com a redução do teor de água de 0,51 para 0,09 (decimal b.s.). Além disso, com a redução do teor de água, o diâmetro geométrico médio variou em 3,24% em relação à sua dimensão inicial. A partir destes resultados, constata-se que os grãos de mamona, assim como a maioria dos produtos agrícolas, possuem encolhimento desuniforme de suas dimensões características durante o processo de secagem, assim como observado por Resende et al. (2005), trabalhando com grãos de feijão. Estes resultados não só permitem caracterizar a forma dos grãos de

mamona, como também servirão de subsídios para projetos destinados à colheita e pós-colheita deste produto, bem como aprimorar os já existentes.

Nóbrega et al. (2001) propuseram uma classificação dos grãos de mamona em relação à sua forma, como função da relação entre seu comprimento e sua largura. De acordo com esta relação, os grãos podem ser considerados como *alongados*, quando essa relação for maior que 1,2; *arredondados*, quando esta relação compreender valores entre 0,8 e 1,2; e *achatados*, quando os valores desta relação forem inferiores a 0,8. De acordo com esta classificação, os grãos da variedade estudada neste trabalho, em todos os teores de água analisados, podem ser classificados como alongados.

No Quadro 3, são apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados do comprimento, largura, espessura e diâmetro geométrico médio dos grãos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos grãos de mamona, apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), superior a 93%.

QUADRO 3. Equações ajustadas aos valores dos eixos ortogonais e do diâmetro médio geométrico dos grãos de mamona em função do teor de água.

Eixo ortogonal	Modelo	R^2 (%)
a (comprimento)	$a = 1,5243 M + 15,1065$	93,22 ⁺⁺
b (largura)	$b = 0,7094 M + 9,6032$	97,61 ⁺⁺
c (espessura)	$c = 0,4202 M + 6,7291$	95,31 ⁺⁺
D_g (diâmetro geométrico médio)	$D_g = 0,7833 M + 9,9202$	99,65 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

No Quadro 4, observam-se os índices de contração das dimensões características (dimensão/dimensão inicial), esfericidade e circularidade dos grãos de mamona em função do teor de água (decimal b.s.).

QUADRO 4. Índices de contração (a/ao, b/bo e c/co), esfericidade (E) e circularidade (C) dos grãos de mamona em função do teor de água (decimal b.s.).

Teor de água (b.s.)	a/a ₀	b/b ₀	c/c ₀	C (%)	E (%)
0,505	1,00	1,00	1,00	62,13	64,55
0,431	0,99	1,00	1,00	63,02	65,10
0,400	0,98	0,99	1,00	63,02	65,22
0,359	0,97	0,99	1,00	63,30	65,42
0,315	0,97	0,99	0,99	63,19	65,38
0,259	0,97	0,99	0,99	63,37	65,45
0,209	0,96	0,98	0,99	63,34	65,50
0,181	0,96	0,98	0,98	63,33	65,42
0,154	0,96	0,98	0,98	63,26	65,41
0,134	0,96	0,98	0,98	63,21	65,39
0,086	0,96	0,97	0,97	63,07	65,29

De acordo com o Quadro 4, pode-se observar que houve, para todas as dimensões avaliadas, reduzida variação dos índices de contração das dimensões características dos grãos de mamona, evidenciando que a redução do teor de água devido à secagem, praticamente não exerceu influência sobre o tamanho dos grãos.

Ainda no Quadro 4, pode-se observar que os valores da esfericidade e da circularidade dos grãos de mamona praticamente não sofreram alteração com a redução do teor de água do produto. Mwithiga e Sifuna (2006), trabalhando com sementes de sorgo, observaram que não houve variação nos valores de esfericidade com a redução do teor de água. Abalone et al. (2004) relataram que os valores de esfericidade das sementes de amaranto não variaram com variações no teor de água do produto. Resende et al. (2005) também encontraram reduzidas variações nos valores da circularidade de grãos de feijão com o teor de água durante a secagem.

Na Figura 9, são encontrados os valores da área projetada dos grãos de mamona em função do teor de água.

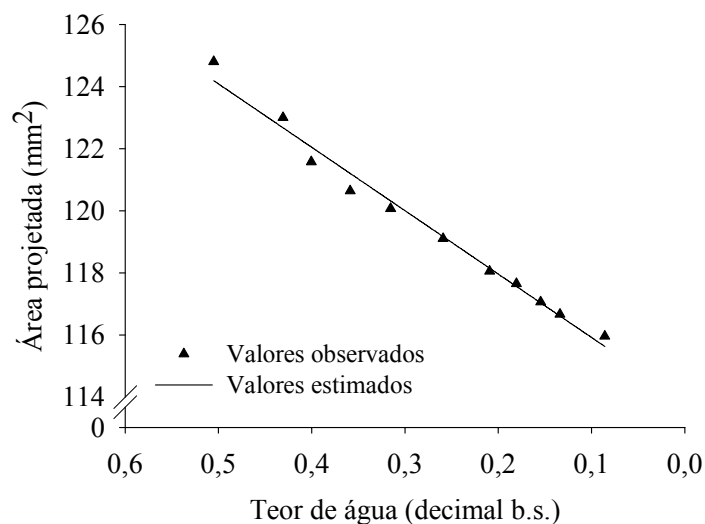


FIGURA 9. Valores observados e estimados da área projetada dos grãos de mamona em função do teor de água.

Observa-se na Figura 9 que a área projetada dos grãos de mamona decresce com a redução do teor de água de 0,55 para 0,09 (decimal b.s.), com valores variando de 116 a 125 mm², aproximadamente. A redução da área projetada com a redução do teor de água também vem sendo observada por diversos pesquisadores (Aydin, 2007; Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Yalçin et al., 2007). De acordo com a Figura 9, também é possível observar que a redução nos valores da área projetada dos grãos de mamona com a redução do teor de água pode ser satisfatoriamente representada por um modelo linear simples (Quadro 5).

A variação na área superficial dos grãos de mamona em função do teor de água é apresentada na Figura 10.

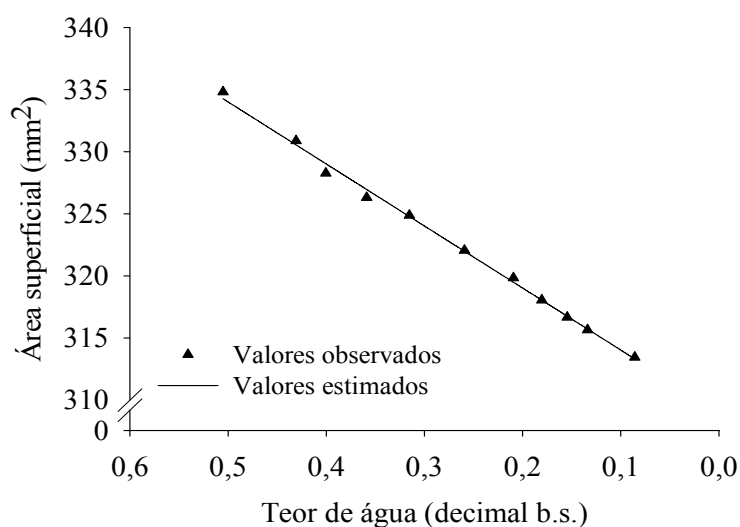


FIGURA 10. Valores observados e estimados da área superficial dos grãos de mamona em função do teor de água.

Como pode ser visto na Figura 10, os valores da área superficial dos grãos de mamona decrescem linearmente com a redução do teor de água. Para a faixa de teor de água de 0,51 a 0,09 (decimal b.s.), os valores da área superficial dos grãos variaram de 335 a 313 mm², aproximadamente. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Coşkuner e Karababa, (2007), trabalhando com sementes de coentro.

No Quadro 5, são apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados da área projetada e da área superficial dos grãos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos grãos de mamona, apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R²), superior a 98%.

QUADRO 5. Equações ajustadas aos valores da área projetada e da área superficial dos grãos de mamona em função do teor de água.

Variável analisada	Modelo	R ² (%)
Área projetada	$A_p = 20,4197 M + 113,8782$	98,27 ⁺⁺
Área Superficial	$S = 49,9536 M + 309,0318$	99,62 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

3.3.3. Contração volumétrica dos grãos de mamona durante a secagem

No Quadro 6, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro padrão da estimativa (SE) e a tendência da distribuição de resíduos para os modelos utilizados para avaliar a contração volumétrica da massa dos grãos de mamona durante a secagem.

QUADRO 6. Modelos de contração volumétrica da massa dos grãos de mamona, com seus respectivos valores de coeficiente de determinação – R^2 (%), erro padrão da estimativa – SE (adimensional), erro médio relativo – P (%) e tendência de distribuição dos resíduos.

Modelos de contração volumétrica	R^2	SE	P	Resíduos
$\psi = 1 - 0,196 \{ 1 - \exp[-2,823 (M_0 - M)] \}$	99,21	0,0040	0,2841	Aleatório
$\psi = \frac{1}{1,461 - 0,274 \exp(M)}$	99,13	0,0042	0,3049	Aleatório
$\psi = 0,831 \exp(0,339 M)$	97,94	0,0065	0,4495	Tendencioso
$\psi = 0,828 + 0,310 M$	97,48	0,0072	0,5002	Tendencioso
$\psi = 0,852 + 0,103 M + 0,356 M^2$	99,12	0,0045	0,3270	Aleatório
$\psi = 1 + 0,361 (M - M_0)$	94,01	0,0105	0,8478	Tendencioso

De acordo com o Quadro 6, observa-se que o modelo de Bala e Woods modificado e o modelo polinomial de segundo grau apresentaram os maiores valores do coeficiente de determinação (R^2) e as menores magnitudes dos erros médios relativos e erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Verifica-se, ainda, no Quadro 6, que somente estes modelos, assim como o modelo proposto por Corrêa et al. (2004), apresentaram distribuição aleatória dos seus resíduos, podendo representar satisfatoriamente o fenômeno estudado. Corrêa et al. (2006), trabalhando com grãos de trigo, encontraram no modelo de Bala Woods modificado o único a representar satisfatoriamente a contração volumétrica da massa de grãos. Ribeiro et al. (2005) recomendaram o modelo linear para a representação da contração volumétrica da massa de sementes de soja.

Por ser um modelo mais simples que os demais, o modelo polinomial foi o escolhido para representar a contração volumétrica da massa dos grãos de mamona. Na Figura 11, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo polinomial de segundo grau, do índice de contração volumétrica da massa de grãos de mamona em função do teor de água. Analisando a Figura 11, observa-se que a massa dos grãos de mamona teve seu volume reduzido em aproximadamente 14% em relação ao volume inicial, para o teor de água variando de 0,51 a 0,09 (decimal b.s.).

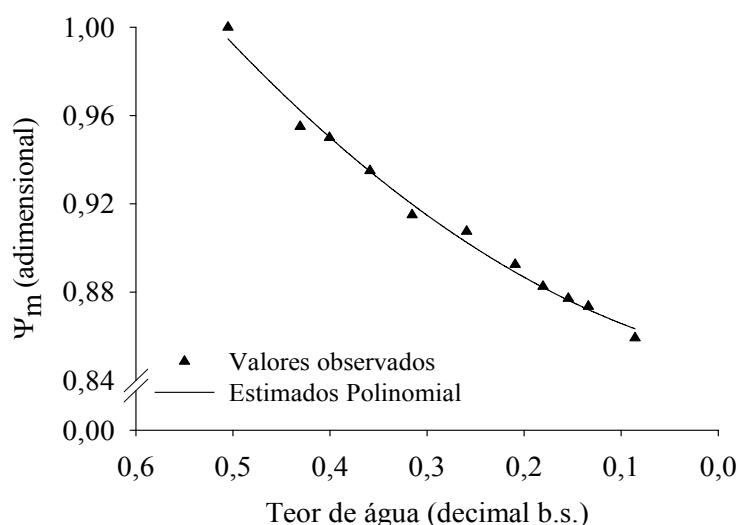


FIGURA 11. Valores observados e estimados, pelo modelo polinomial, da contração volumétrica da massa de grãos de mamona.

No Quadro 7, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro padrão da estimativa (SE) e a tendência da distribuição de resíduos para os modelos utilizados para avaliar a contração volumétrica unitária dos grãos de mamona durante a secagem.

De acordo com o Quadro 7, observa-se que, à exceção dos modelos propostos por Corrêa et al. (2004) e Rahman (1995), todos os demais modelos utilizados para descrever a contração volumétrica unitária dos grãos de mamona apresentaram distribuição aleatória de seus resíduos, podendo representar satisfatoriamente o fenômeno estudado. Além disso, os modelos de Bala e Woods modificado, linear, exponencial e polinomial apresentaram elevados valores de seus coeficientes de determinação (R^2), além de reduzidas magnitudes do erro médio relativo e erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Dessa forma, estes

modelos podem ser utilizados para a representação do fenômeno de contração volumétrica unitária dos grãos de mamona.

QUADRO 7. Modelos de contração volumétrica unitária da massa dos grãos de mamona, com seus respectivos valores de coeficiente de determinação – R^2 (%), erro padrão da estimativa – SE (adimensional), erro médio relativo – P (%) e tendência de distribuição dos resíduos.

Modelos de contração volumétrica	R^2	SE	P	Resíduos
$\psi = 1 - 0,380 \{ 1 - \exp[-0,671(M_0 - M)] \}$	99,70	0,0017	0,1309	Aleatório
$\psi = \frac{1}{1,296 - 0,180 \exp(M)}$	99,44	0,0024	0,2033	Tendencioso
$\psi = 0,888 \exp(0,232 M)$	99,69	0,0018	0,1265	Aleatório
$\psi = 0,886 + 0,222 M$	99,63	0,0019	0,1309	Aleatório
$\psi = 0,890 + 0,188 M + 0,055 M^2$	99,71	0,0018	0,1341	Aleatório
$\psi = 1 + 0,229 (M - M_0)$	99,42	0,0023	0,1427	Tendencioso

Dentre diferentes modelos testados, Corrêa et al. (2006) encontraram no modelo de Bala Woods modificado o único que representou satisfatoriamente a contração volumétrica unitária dos grãos trigo, fato também observado para grãos de feijão por Resende et al. (2005), e por Ribeiro et al. (2005) para grãos de soja.

Devido à maior simplicidade e facilidade de interpretação dos seus parâmetros, o modelo linear foi o escolhido para representar a contração volumétrica unitária dos grãos de mamona. Afonso Júnior et al. (2000) também recomendaram o modelo linear para a representação da contração volumétrica unitária dos grãos de milho.

Na Figura 12, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo linear, do índice de contração volumétrica unitária dos grãos de mamona em função do teor de água. Analisando a Figura 12, observa-se que os grãos de mamona, individualmente, têm seu volume reduzido em apenas 9% em relação ao volume inicial, para o teor de água variando de 0,51 a 0,09 (decimal b.s.), permitindo que este encolhimento seja negligenciado em modelagens de processos de secagem.

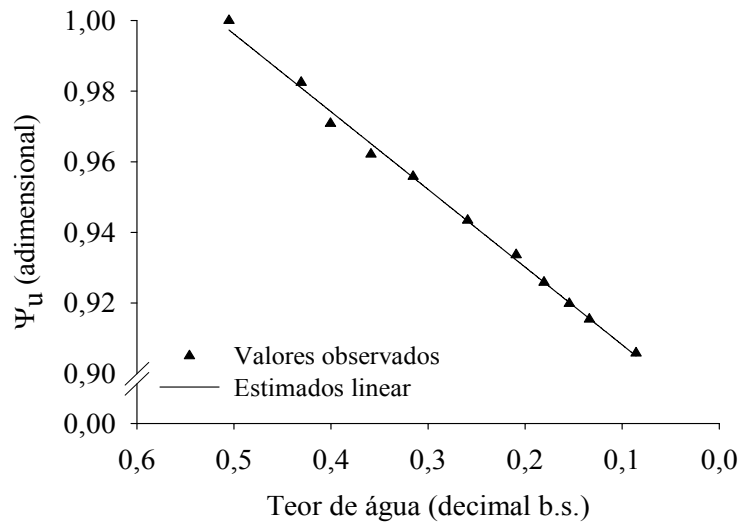


FIGURA 12. Valores observados e estimados, pelo modelo linear, da contração volumétrica unitária dos grãos de mamona

3.3.4. Propriedades físicas dos frutos de mamona

Nas Figuras 13 e 14, são apresentados os valores experimentais e estimados da massa específica aparente e unitária dos frutos de mamona, para diferentes teores de água durante a secagem.

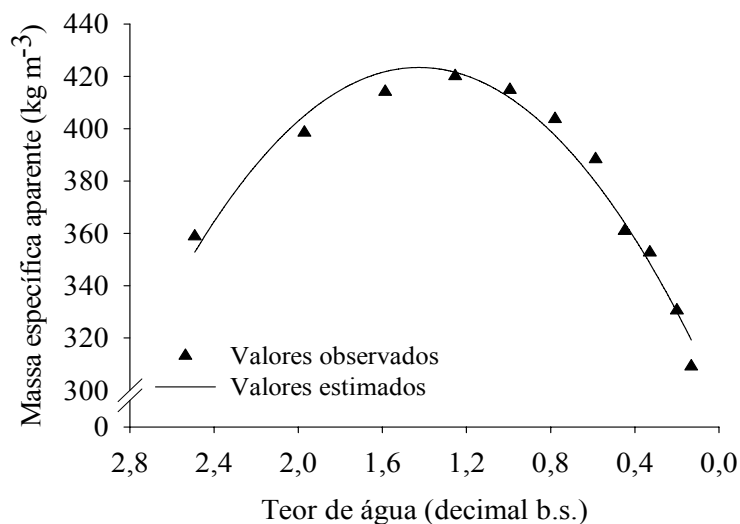


FIGURA 13. Valores observados e estimados da massa específica aparente dos frutos de mamona em função do teor de água.

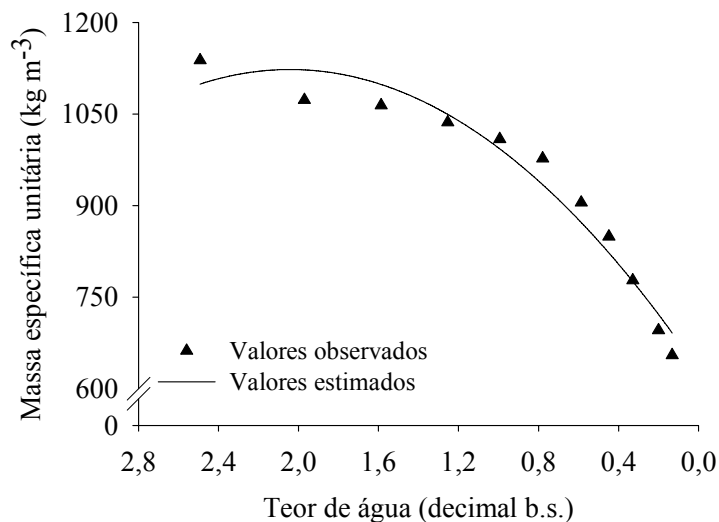


FIGURA 14. Valores observados e estimados da massa específica unitária dos frutos de mamona em função do teor de água.

De acordo com a Figura 13, verifica-se que, na faixa de teor de água de 2,50 a 1,25 (decimal b.s.), os valores da massa específica aparente se elevaram com a redução do teor de água, concordando com a maioria dos produtos agrícolas (Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Karababa, 2006; Corrêa et al., 2006; Resende et al., 2005; Ribeiro et al., 2005; Ramos et al., 2003), enquanto para a faixa de teor de água de 1,25 a 0,13 (decimal b.s.) ocorreu redução dos valores da massa específica aparentemente com a redução do teor de água. Esses resultados, provavelmente, se devem ao elevado teor de água dos frutos de mamona no início da secagem.

Segundo Ramos et al. (2003), para frutos e vegetais, com a redução do teor de água, normalmente ocorre aumento nos valores de massa específica aparente. Porém, a partir do teor de água de 1,25 (decimal b.s.), os valores de massa específica aparente provavelmente devem sofrer maior influência dos grãos de mamona no interior dos frutos, que, segundo Beltrão et al. (2001), geralmente são compostos de três grãos. Os grãos de mamona, com a redução do teor de água, também têm reduzidos seus valores de massa específica aparente, devido à manutenção de seu volume em relação à perda de massa devido a secagem.

Os valores experimentais da massa específica aparente dos frutos de mamona variaram de 358 a 309 kg m⁻³, respectivamente, para um teor de água do produto variando de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.). De acordo com a Figura 13, é possível observar que a redução nos valores da massa específica aparente com a redução do teor de água

dos frutos de mamona pode ser satisfatoriamente representada por um modelo polinomial (Quadro 8).

Conforme pode ser observado na Figura 14, os valores da massa específica unitária dos frutos de mamona se reduziram com a redução do teor de água. Esses resultados provavelmente devem-se ao fato de a maior parte dos frutos ser composta por grãos (Beltrão et al., 2001), e seu encolhimento não acompanhar a redução de sua massa com a secagem. Esses resultados concordam com os encontrados para castanhas e grãos de pistachio (Razavi et al., 2007b), arroz em casca (Reddy & Chakraverty, 2004), sementes de abóbora (Paksoy e Aydin, 2004), café com pergaminho (Pérez-Alegría et al., 2001; Chandrasekar & Viswanathan, 1999) e frutos de café (Couto et al., 1999), dentre outros.

Os valores experimentais da massa específica unitária dos frutos de mamona variaram de 1.138 a 655 kg m⁻³, respectivamente, para o teor de água do produto variando de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.), sendo satisfatoriamente representados pelo modelo polinomial de segundo grau. Os modelos polinomiais, ajustados aos dados observados de massa específica aparente e massa específica unitária dos frutos de mamona, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R²), são apresentados no Quadro 8.

Na Figura 15, são apresentados os valores experimentais e estimados da porosidade dos frutos de mamona, em função do teor de água (decimal b.s.). De acordo com a Figura 15, observa-se que a porosidade dos frutos de mamona descreve comportamento semelhante à maioria dos produtos agrícolas, apresentando redução dos seus valores com a redução do teor de água (Coşkuner & Karababa, 2007; Karababa, 2006; Corrêa et al., 2006; Ribeiro et al., 2005; Paksoy & Aydin, 2004).

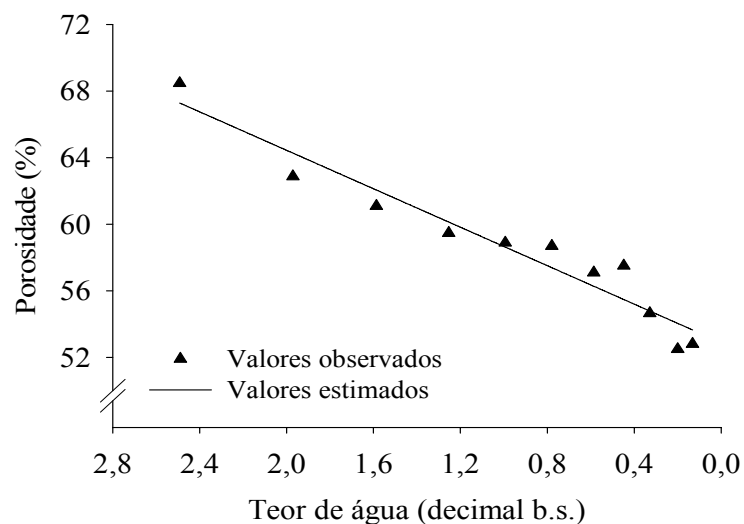


FIGURA 15. Valores observados e estimados da porosidade dos frutos de mamona em função do teor de água

Os valores da porosidade dos frutos de mamona variaram de 68,5 a 52,8%, respectivamente, para o teor de água do produto variando de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.). O modelo de regressão linear representa satisfatoriamente os valores experimentais, com seu coeficiente angular da reta sendo significativo a 1% de probabilidade pelo teste “t”, e apresentando elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), conforme pode ser observado no Quadro 8.

Na Figura 16, estão os valores observados e estimados da massa de 1000 frutos de mamona em função do teor de água.

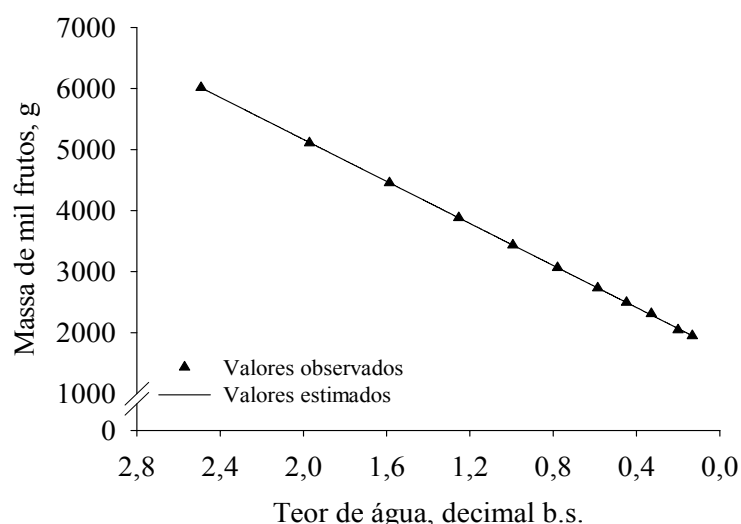


FIGURA 16. Valores observados e estimados da massa de mil frutos de mamona em função do teor de água

Como pode ser observado na Figura 16, com a redução do teor de água ocorre redução da massa de mil frutos de mamona. Além disso, o modelo linear representa adequadamente os dados experimentais, apresentando significância a 1% de probabilidade pelo teste “t” dos coeficientes do modelo, e elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), conforme pode ser observado no Quadro 8. Estes resultados concordam com os obtidos por outros pesquisadores que observaram comportamento semelhante para diversos produtos agrícolas (Aydin, 2007; Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Karababa, 2006; Mwithiga & Sifuna, 2006; Çalışır et al., 2005). Analisando os resultados, verifica-se ainda que, com a redução do teor de água de 2,50 para 0,13 (decimal b.s.), a massa de 1000 frutos de mamona variou de 6.015 a 1945g.

No Quadro 8, são apresentados os modelos ajustados aos dados observados de massa específica aparente, massa específica unitária, porosidade e massa de mil frutos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados em estimar as propriedades físicas dos frutos de mamona, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), superiores a 92%.

QUADRO 8. Equações ajustadas aos valores das propriedades físicas dos frutos de mamona em função do teor de água

Variável analisada	Modelo	R ² (%)
Massa específica aparente	$\rho_a = -62,1818 M^2 + 177,3402 M + 296,9550$	96,48 ⁺⁺
Massa específica unitária	$\rho_u = -118,2390 M^2 + 482,9920 M + 629,7665$	94,68 ⁺⁺
Porosidade	$\varepsilon = 5,7773 M + 52,8892$	92,46 ⁺⁺
Massa de mil frutos	$M_{1000} = 1721,8725 M + 1722,9475$	99,99 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

3.3.5. Análise da forma dos frutos de mamona durante a secagem

Na Figura 17, são apresentados os valores experimentais e estimados das dimensões características e do diâmetro geométrico médio dos frutos de mamona, em função do teor de água (decimal b.s.).

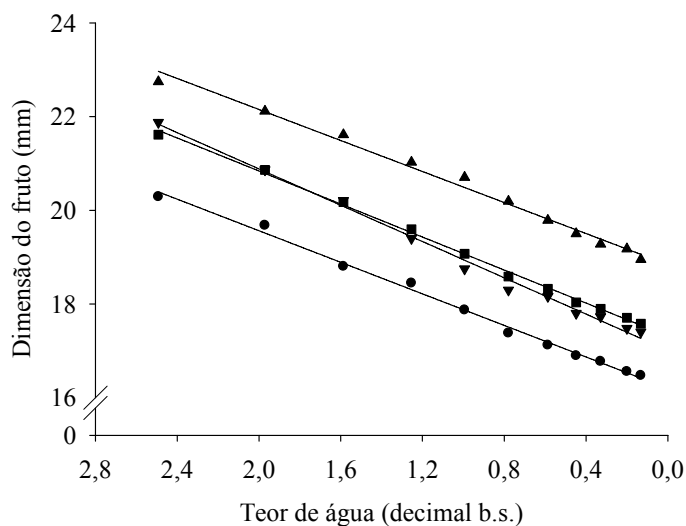


FIGURA 17. Valores observados e estimados das dimensões dos frutos de mamona em função do teor de água

Analisando a Figura 17, observa-se que houve redução de todas as dimensões dos frutos de mamona (comprimento, largura e espessura) com a redução do teor de água, tendência também observada para os valores do diâmetro geométrico médio.

Esses resultados concordam com os encontrados por Razavi et al. (2007a), trabalhando com castanhas e grãos de pistachio.

De acordo com a Figura 17, observa-se que as dimensões dos frutos de mamona se reduziram em 16,68; 20,44 e 18,82%, respectivamente, para o comprimento (a), largura (b) e espessura (c), em relação às suas dimensões iniciais com a redução do teor de água de 2,50 para 0,13 (decimal b.s.). Além disso, com a redução do teor de água, o diâmetro geométrico médio variou 18,66% em relação à sua dimensão inicial. A partir destes resultados, constata-se que os frutos de mamona, assim como da maioria dos produtos agrícolas, possuem encolhimento desuniforme de suas dimensões características durante o processo de secagem, assim como observado por Resende et al. (2005), trabalhando com grãos de feijão. Estes resultados não só permitem caracterizar a forma dos frutos de mamona, como também servirão de subsídios para projetos de equipamentos, operações e processos destinados à colheita e pós-colheita deste produto, bem como aprimorar os já existentes.

No Quadro 9, são apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados do comprimento, largura, espessura e diâmetro geométrico médio dos frutos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos frutos de mamona, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), superior a 98%.

QUADRO 9. Equações ajustadas aos valores das dimensões dos frutos de mamona em função do teor de água.

Eixo ortogonal	Modelo	R^2 (%)
a (comprimento)	$a = 1,6554 M + 18,8410$	98,90 ⁺⁺
b (largura)	$b = 1,9368 M + 17,0091$	99,29 ⁺⁺
c (espessura)	$c = 1,6843 M + 16,1952$	99,42 ⁺⁺
D_g (diâmetro geométrico médio)	$D_g = 1,7619 M + 17,3148$	99,75 ⁺⁺

** Significativo a 1% de significância, pelo teste t; ⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

No Quadro 10, observam-se os índices de contração das dimensões características (dimensão/dimensão inicial), esfericidade e circularidade dos frutos de mamona em função do teor de água (decimal b.s.).

QUADRO 10. Índices de contração (a/ao, b/bo e c/co), esfericidade (E) e circularidade (C) dos frutos de mamona em função do teor de água (decimal b.s.).

Teor de água (b.s.)	a/a ₀	b/b ₀	c/c ₀	C (%)	E (%)
2,492	100,00	100,00	100,00	96,17	95,02
1,971	97,23	95,37	96,98	94,34	94,33
1,587	95,03	92,38	92,66	93,50	93,34
1,254	92,43	88,67	90,91	92,26	93,20
0,994	91,02	85,71	88,08	90,57	92,12
0,779	88,77	83,64	85,65	90,61	92,05
0,586	86,98	83,03	84,38	91,80	92,62
0,448	85,73	81,37	83,27	91,28	92,48
0,329	84,76	81,04	82,67	91,96	92,84
0,200	84,31	79,91	81,61	91,15	92,33
0,132	83,32	79,56	81,18	91,84	92,77

De acordo com o Quadro 10, pode-se observar que os frutos de mamona apresentaram variação desuniforme de suas dimensões, com maior redução de sua largura quando comparada ao comprimento e espessura de seus frutos. Além disso, a partir das magnitudes dos índices de contração observados, pode-se afirmar que a redução do teor de água devido à secagem exerce influência sobre o tamanho dos frutos de mamona, concordando com os dados observados por Corrêa et al. (2002), trabalhando com a variação das dimensões características e da forma de diferentes variedades de frutos de café durante a secagem.

Analisando o Quadro 10, verifica-se que houve redução dos valores das propriedades físicas esfericidade e circularidade devido às alterações não homogêneas das características dimensionais do fruto de mamona com a redução do teor de água. Ainda de acordo com o Quadro 10, observa-se que, mesmo sofrendo redução devido ao processo de secagem, os valores de esfericidade e circularidade mantiveram-se acima de 90%, comprovando que os frutos de mamona podem ser classificados como esféricos,

independentemente do teor de água que apresentem. Resultados semelhantes foram obtidos por Corrêa et al. (2002) para frutos de café da variedade Conilon.

Na Figura 18, são encontrados os valores da área projetada dos frutos de mamona em função do teor de água, durante a secagem.

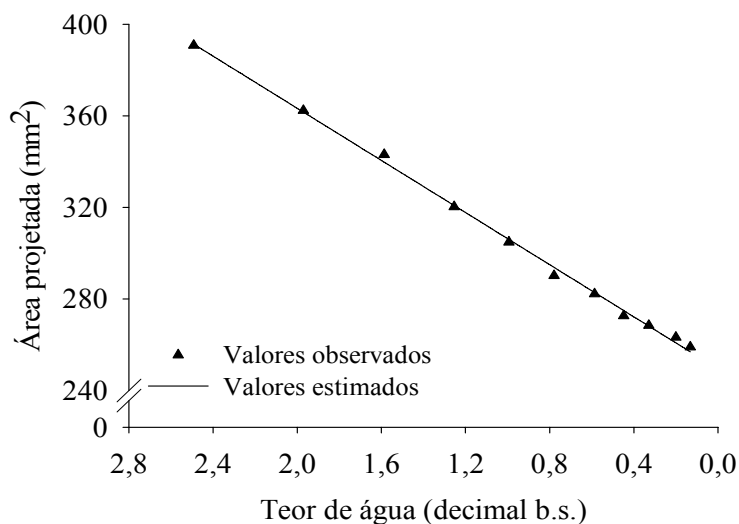


FIGURA 18. Valores observados e estimados da área projetada dos frutos de mamona em função do teor de água.

Observa-se na Figura 18 que a área projetada dos frutos de mamona decresce com a redução do teor de água de 2,50 para 0,13 (decimal b.s.), com valores variando de 391 a 259 mm², aproximadamente. A redução da área projetada com a redução do teor de água também vem sendo observada por diversos pesquisadores (Aydin, 2007; Coşkuner & Karababa, 2007; Dursun et al., 2007; Yalçın et al., 2007). De acordo com a Figura 18, também é possível observar que a redução nos valores da área projetada dos frutos de mamona com a redução do teor de água pode ser satisfatoriamente representada por um modelo linear simples (Quadro 11).

A variação na área superficial dos frutos de mamona em função do teor de água é apresentada na Figura 19. Observa-se, nesta figura, que os valores da área superficial dos frutos de mamona decrescem linearmente com a redução do teor de água. Para a faixa de teor de água de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.), os valores da área superficial dos frutos variaram de 1467 a 971 mm², aproximadamente. A redução dos valores da área superficial com a redução do teor de água também foi observada por Razavi et al. (2007a) para castanhas e grãos de pistachio.

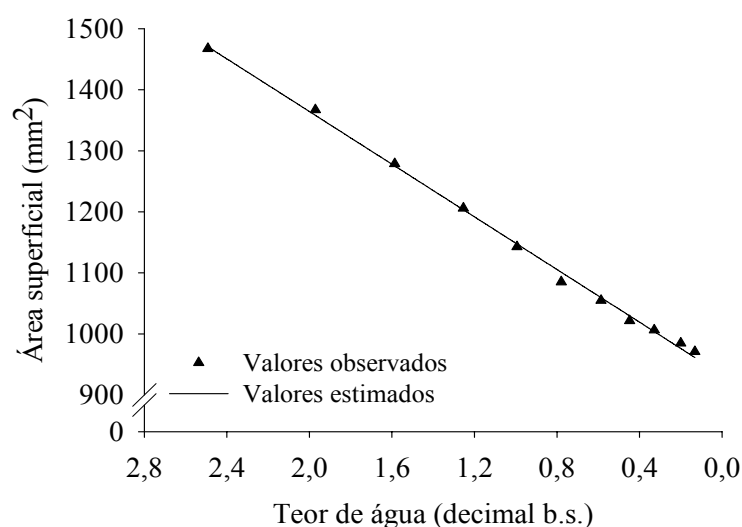


FIGURA 19. Valores observados e estimados da área superficial dos frutos de mamona em função do teor de água.

No Quadro 11, são apresentados os modelos lineares ajustados aos dados observados da área projetada e da área superficial dos frutos de mamona em função do teor de água. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as dimensões características dos frutos de mamona, apresentando significância satisfatória dos parâmetros e elevado valor do coeficiente de determinação (R^2), superior a 98%.

QUADRO 11. Equações ajustadas aos valores da área projetada e da área superficial dos frutos de mamona em função do teor de água

Variável analisada	Modelo	R^2 (%)
Área projetada	$A_p = 56,9469 M + 249,4215$	99,75 ⁺⁺
Área superficial	$S = 215,7168 M + 932,9473$	99,74 ⁺⁺

** Significativo a 1% de significância, pelo teste t; ⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

3.3.6. Contração volumétrica dos frutos de mamona durante a secagem

No Quadro 12, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro padrão da estimativa (SE) e a tendência da distribuição de resíduos para os modelos utilizados para avaliar a contração volumétrica da massa de frutos de mamona durante a secagem.

QUADRO 12. Modelos de contração volumétrica da massa de frutos de mamona, com seus respectivos valores de coeficiente de determinação – R² (%), erro padrão da estimativa – SE (adimensional), erro médio relativo – P (%) e tendência de distribuição dos resíduos.

Modelos de contração volumétrica	R ²	SE	P	Resíduos
$\psi = 1 - 0,817 \{ 1 - \exp[-0,006 (M_0 - M)] \}$	99,88	0,0072	1,0193	Aleatório
$\psi = \frac{1}{2,389 - 0,118 \exp(M)}$	88,07	0,0726	10,8527	Tendencioso
$\psi = 0,331 \exp(0,437 M)$	99,40	0,0163	2,6500	Tendencioso
$\psi = 0,290 + 0,253 M$	95,17	0,0462	6,7725	Tendencioso
$\psi = 0,369 + 0,043 M + 0,084 M^2$	99,96	0,0043	0,6489	Aleatório
$\psi = 1 + 0,003 (M - M_0)$	91,77	0,0572	9,5391	Tendencioso

De acordo com o Quadro 12, observa-se que somente os modelos de Bala e Woods modificado e o polinomial de segundo grau obtiveram distribuição aleatória de seus resíduos. Desta forma, somente estes dois modelos podem ser recomendados para prever o fenômeno da contração volumétrica da massa de frutos de mamona. Ainda de acordo com o Quadro 12, pode-se observar que os modelos de Bala Woods modificado e o polinomial de segundo grau apresentaram os maiores valores do coeficiente de determinação (R²) e as menores magnitudes do erro médio relativo e erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Corrêa et al. (2006), trabalhando com grãos de trigo, encontraram no modelo de Bala Woods modificado o único a representar satisfatoriamente a contração volumétrica da massa de grãos. Ribeiro et al. (2005) recomendaram o modelo linear para a representação da contração volumétrica da massa de sementes de soja.

Devido à sua maior simplicidade, quando comparado ao modelo de Bala e Woods modificado, o modelo polinomial foi o escolhido para representar a contração volumétrica da massa de frutos de mamona. Na Figura 20, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo polinomial de segundo grau, do índice de contração volumétrica da massa de frutos de mamona em função do teor de água.

Analisando a Figura 20, observa-se que a massa de frutos de mamona teve seu volume reduzido em 63% em relação ao volume inicial, para o teor de água variando de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.).

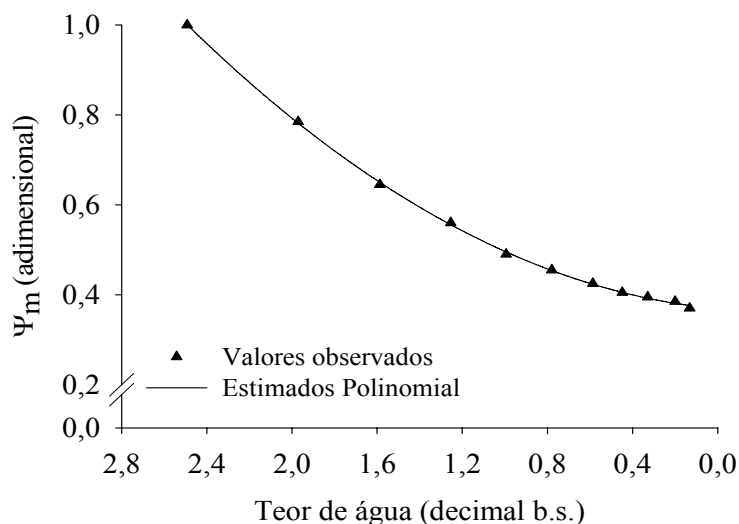


FIGURA 20. Valores observados e estimados, pelo modelo polinomial de segundo grau, da contração volumétrica da massa de frutos de mamona.

No Quadro 13, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro padrão da estimativa (SE) e a tendência da distribuição de resíduos para os modelos utilizados para avaliar a contração volumétrica unitária dos frutos de mamona durante a secagem. De acordo com o Quadro 13, observa-se que, à exceção dos modelos propostos por Corrêa et al. (2004) e Rahman (1995), todos os demais modelos utilizados para descrever a contração volumétrica unitária dos frutos de mamona apresentaram distribuição aleatória de seus resíduos, podendo representar satisfatoriamente o fenômeno estudado. Além disso, os modelos de Bala e Woods modificado, linear, exponencial e polinomial de segundo grau apresentaram elevados valores de seus coeficientes de determinação (R^2), além de reduzidas magnitudes do erro médio relativo e erro padrão da estimativa, comparativamente aos demais modelos analisados. Assim, estes modelos podem ser utilizados para a representação do fenômeno de contração volumétrica unitária dos frutos de mamona.

QUADRO 13. Modelos de contração volumétrica unitária dos frutos de mamona, com seus respectivos valores de coeficiente de determinação – R² (%), erro padrão da estimativa – SE (adimensional), erro médio relativo – P (%) e tendência de distribuição dos resíduos.

Modelos de contração volumétrica	R ²	SE	P	Resíduos
$\psi = 1 - 2,347^* \left\{ 1 - \exp \left[-0,001^* (M_0 - M) \right] \right\}$	99,77	0,0078	0,8953	Aleatório
$\psi = \frac{1}{1,698 - 0,062^{**} \exp(M)}$	81,49	0,0698	8,1652	Tendencioso
$\psi = 0,523 \exp(0,268^{**} M)$	99,54	0,0111	1,1191	Aleatório
$\psi = 0,498 + 0,199^{**} M$	99,61	0,0101	1,2305	Aleatório
$\psi = 0,510 + 0,167^{**} M + 0,013^* M^2$	99,80	0,0077	0,8504	Aleatório
$\psi = 1 + 0,002^{**} (M - M_0)$	99,59	0,0098	1,2625	Tendencioso

** Significativo a 1% de significância, pelo teste t; * Significativo a 5% de significância, pelo teste t;

Devido à simplicidade e facilidade de interpretação dos seus parâmetros, além de ter sido o que apresentou o maior valor do coeficiente de determinação (R²) e menores valores do erro médio relativo e do erro padrão da estimativa, dentre os demais modelos testados, o modelo polinomial foi o escolhido para representar a contração volumétrica unitária dos frutos de mamona. Afonso Júnior et al. (2003) também utilizaram o modelo polinomial para representar a contração volumétrica de diferentes variedades de frutos de café.

Na Figura 21, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo polinomial, do índice de contração volumétrica unitária dos frutos de mamona em função do teor de água.

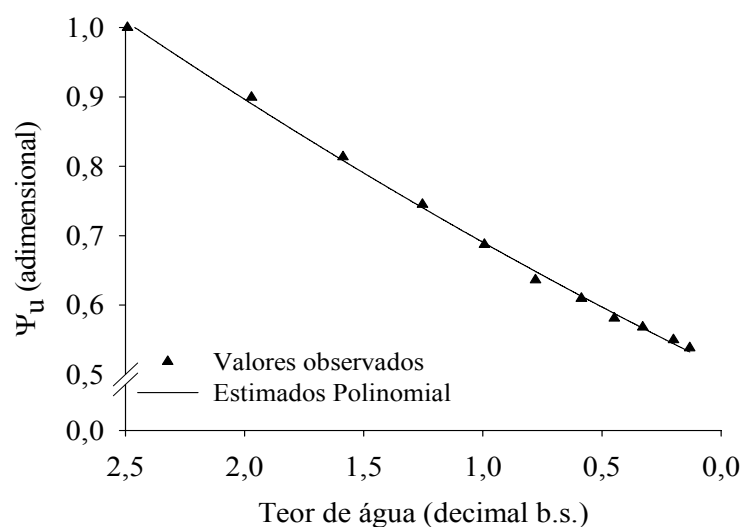


FIGURA 21. Valores observados e estimados, pelo modelo polinomial de segundo grau, da contração volumétrica unitária dos frutos de mamona

Analisando a Figura 21, observa-se que os frutos de mamona apresentaram 46% de redução do seu volume, em relação ao volume inicial, para o teor de água variando de 2,50 a 0,13 (decimal b.s.). Embora o foco principal deste trabalho seja investigar o encolhimento dos frutos de mamona durante o processo de secagem, os resultados encontrados demonstram que a contração volumétrica não deve ser negligenciada durante a modelagem de processos de secagem dos frutos de mamona, resultado este que concorda com os encontrados por Afonso Júnior et al. (2003) para frutos de café.

3.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de teor de água utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) A redução do teor de água influencia as propriedades físicas dos grãos de mamona, proporcionando redução da massa específica aparente, massa específica unitária, porosidade e massa de mil grãos;

- 2) A forma dos grãos de mamona é influenciada pela redução do teor de água, promovendo ligeiro aumento dos valores da esfericidade e circularidade com a redução do teor de água;
- 3) As dimensões características (comprimento, largura e espessura) e o diâmetro geométrico médio dos grãos de mamona sofrem pequena redução de magnitude com a redução do teor de água;
- 4) A área projetada e a área superficial dos grãos de mamona sofrem redução de seus valores com a redução do teor de água;
- 5) A redução do teor de água influencia ligeiramente a contração volumétrica unitária e da massa dos grãos de mamona, provocando redução dos valores em 9,0 e 14,0%, respectivamente;
- 6) Os modelos polinomial e linear, dentre aqueles testados, foram os que melhor representaram os fenômenos da contração volumétrica da massa e unitária dos grãos de mamona, respectivamente;
- 7) A redução do teor de água influencia as propriedades físicas dos frutos de mamona, proporcionando redução da massa específica aparente, massa específica unitária, porosidade e massa de mil frutos;
- 8) A forma dos frutos de mamona é influenciada pela redução do teor de água, promovendo redução dos valores da esfericidade e circularidade com a redução do teor de água;
- 9) As dimensões características (comprimento, largura e espessura) e o diâmetro geométrico médio dos frutos de mamona sofrem redução de suas magnitudes com a redução do teor de água;
- 10) A área projetada e a área superficial dos frutos de mamona sofrem redução de seus valores com a redução do teor de água;

- 11) A redução do teor de água influencia a contração volumétrica unitária e da massa de frutos de mamona, provocando redução de seus valores em 46,0 e 63,0%, respectivamente; e
- 12) O modelo polinomial, dentre aqueles testados, foi o que melhor representou os fenômenos da contração volumétrica da massa e unitária dos frutos de mamona.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALONE, R.; CASSINERA, A.; GASTÓN, A.; LARA, M.A. Some physical properties of amaranth seeds. **Biosystems Engineering**, v.89, p.109-117, 2004.

AFONSO JÚNIOR, P.C; CORRÊA, P.C.; ANDRADE, E.T. Análise da variação das propriedades físicas e contração volumétrica dos grãos de milho (*Pennisetum glaucum*) durante o processo de dessecamento. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.25, p.15-21, 2000.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C.; PINTO, F.A.C.; SAMPAIO, C.P. Shrinkage evaluation of five different varieties of coffee berries during the drying process. **Biosystems Engineering**, v.86, p.481-485, 2003.

AYDIN, C. Some engineering properties of peanut and kernel. **Journal of Food Engineering**, v.79, p. 810-816, 2007.

BALA, B.K.; WOODS, J.L. Simulation of deep bed malt drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.30, p.235-244, 1984.

BARYEH, E.A. Physical properties of millet. **Journal of Food Engineering**, London, v.51, p.39-46, 2002.

BELTRÃO, N.E.M.; SILVA, L.C.; VASCONCELOS, O.L.; AZEVEDO, D.M.P.; VIEIRA, D.J. Fitologia. In: AZEVEDO, D.M. P.; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.

BHATTACHARYA, S.; NARASIMHA, H.V.; BHATTACHARYA, S. The moisture dependent physical and mechanical properties of whole lentil pulse and split cotyledon. **International Journal of Food Science and Technology**, v.40, p.213-221, 2005.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 365p.

ÇALIŞIR, S.; ÖZCAN, M., HACISEFEROĞULLARI, H.; YILDIZ, M.U. A study on some physico-chemical properties of Turkey okra (*Hibiscus esculenta* L.) seeds. **Journal of Food Engineering**, v.68, p.73-78, 2005.

CARMO, J.E.F.; LIMA, A.G.B. Drying of lentils including shrinkage: a numerical simulation. **In:** Proceeding of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo. Brazil, 2004. v.A, p.510-517.

CHANDRASEKAR, V.; VISWANATHAN, R. Physical and thermal properties of coffee. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.73, p.227-234, 1999.

CORRÊA, P.C.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; QUEIROZ, D.M.; SAMPAIO, C.P.; CARDOSO, J.B. Variação das dimensões características e da forma dos frutos de café durante o processo de secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, p.466-470, 2002.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; AFONSO JÚNIOR, P.C.; GONELI, A.L. Mathematical modelling for representation of coffee berry volumetric shrinkage. **In:** Proceeding of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004). São Paulo. Brazil, 2004. v.A, p.742-747.

CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; RESENDE, O.; BOTELHO, F.M. Determinação e modelagem das propriedades físicas e da contração volumétrica do trigo, durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, p.665-670, 2006.

COŞKUNER, Y.; KARABABA, E. Physical properties of coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.). **Journal of Food Engineering**, v.80, p.408-416, 2007.

COUTO, S.M.; MAGALHÃES, A.C.; QUEIROZ, D.M.; BASTOS, I.T. Massa específica aparente e real e porosidade de grãos de café em função do teor de umidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, p.61-68, 1999.

DURŞUN, I.; TUĞRUL, K.M.; DURŞUN, E. Some physical properties of sugarbeet seed. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.149-155, 2007.

FREIRE, R. M.M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M. P.; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.

KARABABA, E. Physical properties of popcorn kernels. **Journal of Food Engineering**, v.72, p. 100-107, 2006.

KHRAISHEH, M.A.M.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. **Food Research International**, v.34. p.497-503, 2004.

KOÇ, B.; EREN, I.; ERTEKIN, F.K. Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.340-349, 2008.

KROKIDA, M.K.; MAROULIS. Z.B. Effect of drying method on shrinkage and porosity. **Drying Technology**, v.15, p.2441-2458, 1997.

- MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, London, v.61, p.373-386, 2004.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. p.513-518, 2005.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- MWITHIGA, G.; SIFUNA, M.M. Effect of moisture content on the physical properties of three varieties of sorghum seeds. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.480-486, 2006.
- NÓBREGA, M.B.M.; ANDRADE, F.P.; SANTOS, J.W.; LEITE, E.J. Germoplasma. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- OCHOA, M.R.; KESSELER, A.G.; PIRONE, B.N.; MÁRQUEZ, C.A.; DE MICHELIS, A. Analysis of shrinkage phenomenon of whole sweet cherry fruits (*Prunus avium*) during convective dehydration with very simple models. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.657-661, 2007.
- PAKSOY, M.; AYDIN, C. Some physical properties of edible squash (*Cucurbita pepo* L.) seeds. **Journal of Food Engineering**, London, v.65, p.225-231, 2004.
- PÉREZ-ALEGRÍA, L.R.; CIRO V., H.J.; ABUD, L.C. Physical and thermal properties of parchment coffee bean. **Transactions of the ASAE**, v.44, p.1721-1726, 2001.
- RAHMAN, S. **Food properties handbook**. Boca Ratón, Florida, CRC Press LLC, 1995. 500p.
- RAZAVI, S.M.A.; EMADZADEH, B.; RAFE, A.; AMINI, A.M. The physical properties of pistachio nut and kernel as a function of moisture content and variety: Part I. Geometrical properties. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.209-217, 2007a.
- RAZAVI, S.M.A.; RAFE, A.; MOGHADDAM, T.M.; AMINI, A.M. The physical properties of pistachio nut and kernel as a function of moisture content and variety: Part II. Gravimetric properties. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.218-225, 2007b.
- RAMOS, I.N.; BRANDÃO, T.R.S.; SILVA, C.L.M. Integrated approach on solar drying, pilot convective drying and microstructural changes. **Journal of Food Engineering**, London, v.67, p.195-203, 2005.
- RAMOS, I. N.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Structural changes during air drying of fruits and vegetables. **Food Science and Technology International**, v.9, p.201-206, 2003.
- RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, London, v.23, n.1, p.91-105, 1994.
- REDDY, B.S.; CHAKRAVERTY, A. Physical properties of raw and parboiled paddy. **Biosystems Engineering**, v.88, p.461-466, 2004.

- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; CECON, P.R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, p.15-24, 2005.
- RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; RODRIGUES, D.H.; GONELI, A.L.D. Análise da variação das propriedades físicas dos grãos de soja durante o processo de secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, p.611-617, 2005.
- SANTALLA, E.M.; MASCHERONI, R.M. Physical properties of high oleic sunflower seeds. **Food Science and Technology International**, v.9, p.435-442, 2003.
- SILVA, O.R.R.F.; CARVALHO, O.S.; SILVA, L.C. Colheita e descascamento. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- SOKHANSANJ, S.; LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal Agricultural Engineering Research**, New York, v.63, n.2, p.129-136, 1996.
- TOWNER, G.D. The tensile stress generated in clay through drying. **Journal Agricultural Engineering Research**, New York, v.37, n.4, p.279-289, 1987.
- TUNDE-AKINNTUNDE, T.Y.; AKINTUNDE, B.O. Some physical properties of sesame seed. **Biosystems Engineering**, v.88, p.127-129, 2004.
- YALÇIN, İ.; ÖZARSLAN, C.; AKBAŞ, T. Physical properties of pea (*Pisum sativum*) seed. **Journal of Food Engineering**, v.79, p.731-735, 2007.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE ESCOAMENTO DOS GRÃOS DE MAMONA

4.1. INTRODUÇÃO

Com a crescente importância que o agronegócio da mamona vem apresentando nos últimos anos, devido à possibilidade de sua utilização para a produção de biodiesel, informações que possam contribuir para a melhoria e otimização do processo produtivo são extremamente importantes. Nesse sentido, o conhecimento das propriedades mecânicas dos produtos agrícolas torna-se necessário com o objetivo de serem essas mesmas propriedades utilizadas para o correto projeto do dimensionamento e utilização de equipamentos nas principais operações unitárias pós-colheita, como o transporte, processamento, prensagem para extração de óleo, armazenamento, dentre outros.

O estudo das características mecânicas dos produtos agrícolas é imprescindível para que os equipamentos possam ser desenvolvidos com vistas a atingir a máxima eficiência sem, contudo, comprometer a qualidade final do produto. As trincas e quebras ocorrem nos grãos e sementes se os esforços, aos quais são submetidos, excederem a força de resistência do material (Liu et al., 1990).

Durante a colheita, manuseio, transporte e armazenamento, os grãos são submetidos a uma série de pressões estáticas de várias magnitudes e dinâmicas, como impactos em altas velocidades, causando escoriações, esmagamento e trincas, aumentando sua suscetibilidade a deterioração durante o armazenamento (Bargale et al., 1995).

No processamento da mamona, o beneficiamento dos frutos é um dos principais fatores limitantes ao crescimento da cultura, sendo uma etapa muito importante para a definição da qualidade da semente. Os grãos de mamona têm tamanhos muito variados entre diferentes cultivares e as máquinas geralmente são reguladas para um único tamanho e, ainda assim, adaptadas de máquinas destinadas ao beneficiamento de cereais (Silva et al., 2001). Assim, na massa de grãos de mamona, são elevadas as proporções de grãos quebrados e não descascados, o que pode comprometer a qualidade final da semente e, conseqüentemente, o óleo a ser extraído.

A quebra dos grãos é a principal causa da acidificação do óleo, comprometendo a sua qualidade. O conhecimento das características dos produtos agrícolas sob compressão torna-se crucial para o projeto de máquinas eficientes para a debulha ou descascamento (Gupta & Das, 2000). Informações das principais características compressivas de diversos produtos agrícolas encontram-se na literatura, porém, não são encontradas informações sobre os grãos de mamona. Dentre estas características, informações sobre a força necessária à ruptura do produto, deformação necessária para esta ruptura, energia necessária à ruptura, dureza e o módulo de resiliência têm sido determinadas em função do teor de água do produto, orientação da força de compressão, tamanho do produto, dentre outros.

As características compressivas de uma oleaginosa foram primeiramente reportadas para a soja, por Bilanski (1966). O autor determinou a força e a energia necessárias para iniciar a ruptura do tegumento da semente. Para a compressão da soja com o hilo na posição horizontal, a força média de ruptura variou entre 57,8 a 44,4 N, respectivamente, quando o teor de água da semente variou de 1% para 16%.

Recentemente, propriedades reológicas de muitos grãos e sementes têm sido relatadas na literatura. Bargale et al. (1995) encontraram que a força máxima de compressão (ruptura) decresce linearmente com o aumento do teor de água dos grãos de trigo e canola. Gupta e Das (2000) encontraram que o teor de água das sementes de girassol influencia suas propriedades mecânicas, com aumento da força de ruptura e redução da deformação e do módulo de resiliência com a redução do teor de água. Henry et al. (2000a), estudando a resistência da soja à compressão em três orientações e para quatro teores de água, observaram que, ao comprimir o grão, a força de ruptura perpendicular à divisão dos cotilédones foi maior que para as outras orientações, mas apresentou menor deformação, e que a resistência à compressão diminuiu com o aumento do teor de água. Güner et al. (2003), trabalhando com nozes de damasco, encontraram que o aumento do teor de água provoca redução da força de ruptura e aumento da deformação e da energia necessária à ruptura, tendência também observada por Alatunç e Yildiz (2007), trabalhando com grãos de fava forrageira. Saiedirad et al. (2008) encontraram que, independentemente do tamanho e da direção da força de compressão, a redução do teor de água provoca aumento da força de ruptura e redução da energia necessária à ruptura das sementes de cominho.

Dentre as diversas propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade permite que sejam realizadas comparações de resistências relativas entre os diversos materiais. Para a determinação do módulo de elasticidade do produto, faz-se a separação da sua

deformação total nas duas componentes: elástica e plástica. Assim, com a obtenção de curvas de força em função da deformação durante a aplicação de cargas ao produto e considerando a sua deformação total, obtém-se o módulo de elasticidade total do produto.

O experimento mais simples e comum para medir a resposta mecânica de um material é o teste de compressão (ou tração) uniaxial, através do qual uma força, gradualmente crescente, é aplicada (pela placa compressora) ao material, enquanto os dados de força-deformação são registrados durante a compressão. Para um grande número de materiais, o comportamento inicial da curva de “força-deformação específica” é linear, caracterizando a deformação elástica. A constante de proporcionalidade, ou inclinação da reta, é denominada de módulo de elasticidade, único para cada material e mede sua dureza.

No caso de um corpo convexo comprimido entre duas placas paralelas, os dados de “força-deformação”, provenientes dos testes de compressão do material, podem ser usados com o método de Hertz, para determinar o módulo de elasticidade aparente (E) por meio da equação (ASAE Standards, 2002):

$$E = \frac{0,531 \cdot F \cdot (1 - \mu^2)}{D^{3/2}} \cdot \left[\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{R_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{R_2} \right)^{1/3} \right]^{3/2} \quad (1)$$

em que:

E: módulo aparente de elasticidade, Pa;

F: força, N;

D: deformação elástica do corpo nos pontos de contato com a placa superior e inferior, m;

μ : razão de Poisson; e

R_1, r_1, R_2, r_2 : raios de curvatura nos pontos de contato, m.

Para determinar o módulo de elasticidade pela Equação 1, é necessária a separação da deformação total do produto em suas partes, elástica e plástica, o que requer a obtenção da curva de “força versus deformação” durante o carregamento e descarregamento do produto. Couto et al. (2002), trabalhando com frutos de café, consideraram a existência de planos de simetria no produto; desta forma, os raios de curvatura do produto em contato com a placa superior foram considerados iguais

àqueles do material em contato com a placa inferior, o que permite a simplificação da Equação 1, que passa a ser expressa da seguinte forma:

$$E = \frac{0,531 \cdot F \cdot (1 - \mu^2)}{D^{3/2}} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{R_1} \right)^{1/3} \right]^{3/2} \quad (2)$$

O módulo de elasticidade é função da razão de Poisson, que assume valores constantes para cada material, sendo seu valor desconhecido para os grãos de mamona. Na ausência deste valor, Couto et al. (2002) utilizaram outra variável proporcional ao módulo de elasticidade, denominada módulo proporcional de elasticidade, representado pela seguinte expressão:

$$E_p = \frac{E}{(1 - \mu^2)} = \frac{0,531 \cdot F}{D^{3/2}} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right)^{1/3} \right]^{3/2} \quad (3)$$

em que:

E_p : módulo proporcional de elasticidade, Pa.

Diversos fatores afetam as propriedades mecânicas dos produtos agrícolas, destacando-se entre eles, as condições de secagem, o teor de água, o tipo de força e a região do grão na qual esse tipo de força é aplicado (Mohsenin, 1986; Prussia & Campbell, 1985; Li et al., 1989; Zhang et al., 1989).

Na determinação do módulo proporcional de deformidade dos frutos de café nos estádios de maturação verde, verdoengo e cereja, com diferentes teores de água, Couto et al. (2002) concluíram que o módulo proporcional de deformidade diminui com o aumento da deformação do fruto. Corrêa et al. (2008), trabalhando com grãos de feijão vermelho, e Ribeiro et al. (2007), trabalhando com grãos de soja, concluíram que a redução do teor de água do produto provoca, para uma mesma deformação, aumento dos valores do módulo proporcional de deformidade.

Henry et al. (1996) relataram que a força necessária para deformar materiais biológicos pode ser descrita como uma função da deformação de acordo com a série de Taylor:

$$F = d \cdot x + e \cdot x^2 + f \cdot x^3 \quad (4)$$

em que:

x: deformação, mm;

d, e, f: coeficientes elásticos do modelo, unidades de $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ e $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3}$, respectivamente.

Este modelo tem sido, satisfatoriamente, utilizado para descrever o comportamento mecânico de grãos de feijão vermelho (Corrêa et al., 2008), folhas de tabaco (Henry et al., 2000b) e grãos de soja (Henry et al., 1996; Henry et al., 2000a; Pan e Tangratanavalee, 2003; Ribeiro et al., 2007).

A Figura 1 ilustra a curva de força versus deformação representada de acordo com a Equação 4. A utilização deste modelo permite a identificação de três seções distintas ao longo da curva: a seção inicial côncava, a seção intermediária que inclui o ponto de inflexão e a seção convexa em que a inclinação da curva diminui.

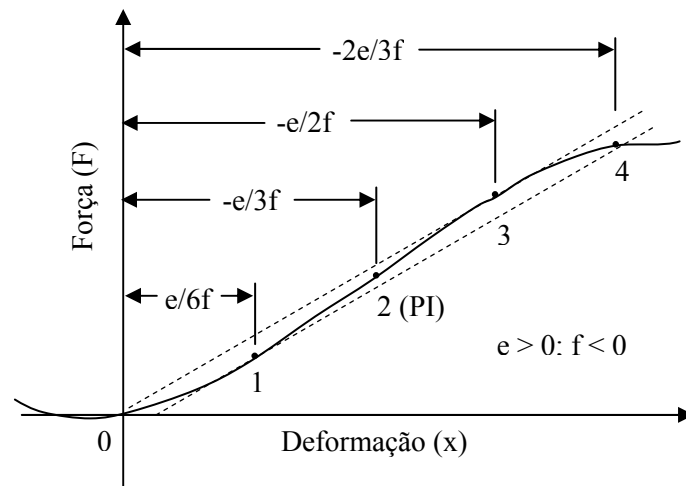


FIGURA 1. Curva força versus deformação do modelo $F = d \cdot x + e \cdot x^2 + f \cdot x^3$; para $e > 0$; $f < 0$; PI = ponto de inflexão (Henry et al., 1996).

Baseado na Equação 4, a inclinação da curva força-deformação para um ponto qualquer é a tangente (T), obtida a partir da primeira derivada da equação 4:

$$T = d + 2ex + 3fx^2 \quad (5)$$

A tangente máxima é obtida no ponto de inflexão da curva, em que $x = -e/3f$, sendo considerada um indicador da dureza do produto. A secante (S), inclinação da reta que passa pela origem e por um ponto qualquer da curva, é expressa da seguinte forma:

$$S = d + ex + fx^2 \quad (6)$$

A secante máxima corresponde ao ponto onde o valor de deformação x é $-e/2f$, descrevendo a elasticidade em diferentes níveis de deformação. Henry et al. (2000a) aplicaram este modelo para estudar a resistência à compressão de nove variedades de soja, colhidas em duas diferentes épocas. Os autores observaram que os módulos máximos da tangente e secante diminuíram com o aumento do teor de água, o que também foi observado por Corrêa et al. (2008) para grãos de feijão vermelho.

Na Figura 2, estão apresentadas as curvas de força-deformação comuns para alimentos (Bourne, 2002). A maioria dos produtos apresenta comportamento semelhante à curva (A), que é côncava em relação ao eixo y . Esta curva é típica de produtos tais como *marshmallows*, frutos e vegetais maduros. A curva (B) descreve o comportamento de produtos rígidos, tais como sementes com tegumento endurecido, frutos, vegetais verdes e ovos. Estes produtos obedecem à lei de Hooke, que estabelece que a deformação de um corpo é diretamente proporcional à força aplicada nele. A curva (C), que tem formato de S, é típica para pães, doces, bolos, alguns queijos e outros alimentos porosos.

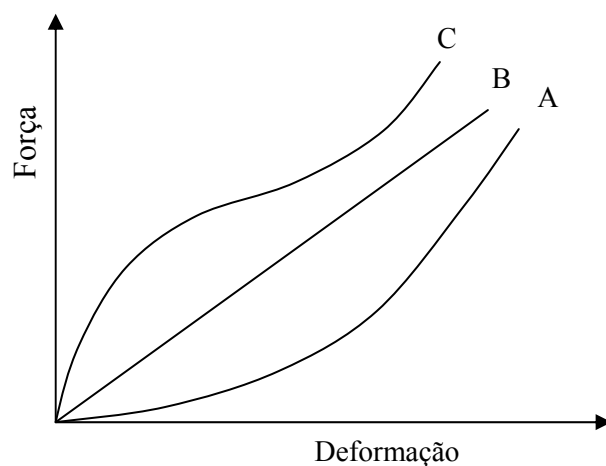


FIGURA 2. Curvas típicas do comportamento força-deformação para alimentos (Bourne, 2002).

Considerando-se a importância das estruturas de armazenamento para a qualidade final da maioria dos produtos agrícolas, muita importância deve ser dada a estudos sobre as possíveis alternativas para o armazenamento, destacando-se, dentre elas, a utilização de silos para o possível armazenamento dos grãos de mamona. Ao

manusear os produtos armazenados a granel em silos com descarga por gravidade, por exemplo, é fundamental que os movimentos de entrada e saída desses produtos ocorram de forma efetiva e eficiente. Assim, no caso do armazenamento granelizado, a principal meta em um projeto de silos de descarga por gravidade consiste em garantir o fluxo ininterrupto do produto armazenado, mantendo-se também a integridade da estrutura do silo, sendo, para isto, necessário conhecer as propriedades físicas e de fluxo dos produtos armazenados (Calil Júnior, 1990; Milani, 1993).

Vários autores, ao longo dos anos, destacam que o conhecimento das propriedades de escoamento como os coeficientes de atrito externo, ou seja, dos grãos contra a superfície dos materiais de parede de equipamentos e silos, são necessários e fundamentais para o projeto racional e seguro de equipamentos de transporte, processamento e armazenamento (Razavi et al., 2007; Irtwange & Igbeka, 2002; Gupta & Das, 1998; Suthar & Das, 1996; Milani, 1993; Mohsenin, 1986; Lawton, 1980), visto que esta propriedade desempenha um importante papel no comportamento de pressões e fluxo em silos. O coeficiente de atrito é definido pela relação entre a força de atrito (força que atua como resistência ao movimento) e a força normal sobre a superfície do material empregado na construção da parede. Para os produtos biológicos, segundo Mohsenin (1986), são considerados dois tipos de coeficientes de atrito: o atrito estático, determinado pela força que é capaz de vencer a oposição ao movimento e o atrito dinâmico, determinado pela força que se manifesta na superfície de contato quando há movimento, dependendo principalmente da natureza e do tipo dos materiais em contato.

De acordo com Sherwood, citado por Mohsenin (1986), a força de atrito pode ser considerada como sendo composta por duas componentes principais; uma força é necessária para deformar e cisalhar as “asperezas” das superfícies em contato e outra para superar a adesão ou coesão entre as superfícies.

Os aparelhos apropriados para medir as propriedades físicas e de fluxo dos produtos armazenados são os de cisalhamento (Calil Júnior, 1990), em que, entre outras propriedades, encontram-se os coeficientes de atrito externo estático e dinâmico. Jenike (1964) realizou um estudo muito importante para a determinação dessas propriedades, desenvolvendo uma metodologia e um aparelho de cisalhamento apropriado para produtos armazenados, a célula de carga de *Jenike* ou *Jenike Shear Cell* como é conhecida internacionalmente, sendo este um aparelho de cisalhamento direto com movimento de translação, o qual, desde então, tem sido usado por pesquisadores em todo o mundo e adotado e recomendado pelas principais normas internacionais (Milani, 1993; Calil Júnior., 1990). Com os parâmetros determinados por meio deste

equipamento, são possíveis a determinação e a predição das pressões que ocorrerão na estrutura e, principalmente, dos tipos de fluxo, o que é muito importante no processamento e na expedição do produto armazenado a granel.

Haaker (1990) relata em seu estudo que da maioria dos aparelhos de avaliação de cisalhamento, um dos mais utilizados é o de Jenike, no qual as propriedades dos produtos são medidas de acordo com um método bem descrito, levando, em geral, a resultados seguros para projetos de silos.

Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de equipamentos que possam ser utilizados com mais eficiência para o processamento da mamona e a inexistência de informações teóricas presentes na literatura sobre as propriedades mecânicas e de escoamento de seus grãos, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de verificar a influência do teor de água nos valores das principais propriedades mecânicas e dos coeficientes de atrito estático e dinâmico, em diferentes materiais de paredes, para os grãos de mamona.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Divino, MG. A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo local, a fim de evitar influência sobre os resultados. Os frutos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos eram homogeneizados e então colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para ser imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises posteriores.

Os frutos foram colhidos manualmente com um teor de água de aproximadamente 2,50 (decimal b.s.). Após a colheita, os grãos foram retirados manualmente dos frutos, apresentando um teor de água de aproximadamente 0,66 (decimal b.s.).

Após a homogeneização e preparação das amostras, os grãos foram submetidos à secagem em estufa com ventilação forçada, a uma temperatura de 40 °C. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até atingir o teor de água final de aproximadamente 0,08 (decimal b.s.). O acompanhamento da redução da massa durante a secagem foi realizado com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01g. Os teores de água dos grãos de mamona foram determinados pelo método de estufa, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, em duas repetições (Brasil, 1992). Durante a secagem, para cada teor de água obtido, amostras eram homogeneizadas e encaminhadas para a determinação de suas propriedades mecânicas e de fluxo, sempre em triplicata.

4.2.1. Propriedades mecânicas

Os ensaios experimentais de compressão uniaxial dos grãos de mamona, testados individualmente, foram realizados com uma máquina de ensaio universal de teste modelo “TA Hdi Texture Analyser”, utilizando uma célula de carga de 500 N.

Os grãos foram submetidos à compressão uniaxial, entre duas placas paralelas, aplicada em sua posição natural de repouso (horizontal), indicadas na Figura 3, a uma taxa de aplicação de força de $0,001 \text{ m s}^{-1}$. Para cada teor de água, foram utilizados dez grãos de mamona.

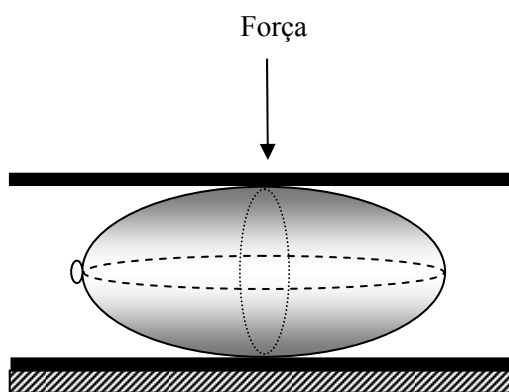


FIGURA 3. Grão de mamona em sua posição natural de repouso, durante o ensaio de compressão.

Para a determinação do volume, os grãos de mamona foram considerados como esferóides tri axiais, sendo medidas suas dimensões características (eixos ortogonais), em trinta grãos para cada teor de água, obtidas por meio de um paquímetro digital com

resolução de 0,01 mm. Após determinadas suas dimensões características, o volume (V) dos grãos foi determinado como proposto por Mohsenin (1986), de acordo com a seguinte expressão:

$$V = \frac{\pi(abc)}{6} \quad (7)$$

em que:

- a: comprimento ou maior eixo, mm;
- b: largura ou eixo médio, mm; e
- c: espessura ou menor eixo, mm.

O comportamento mecânico dos grãos de mamona submetidos à compressão uniaxial em função do teor de água foi avaliado pela força de ruptura do produto, energia necessária à ruptura, deformação específica requerida para a ruptura inicial, dureza do produto, módulo de resiliência e do módulo proporcional de elasticidade, além da determinação da secante e tangente máximas, obtidas a partir das Equações 4, 5 e 6. Uma típica curva força-deformação para os grãos de mamona é apresentada na Figura 4.

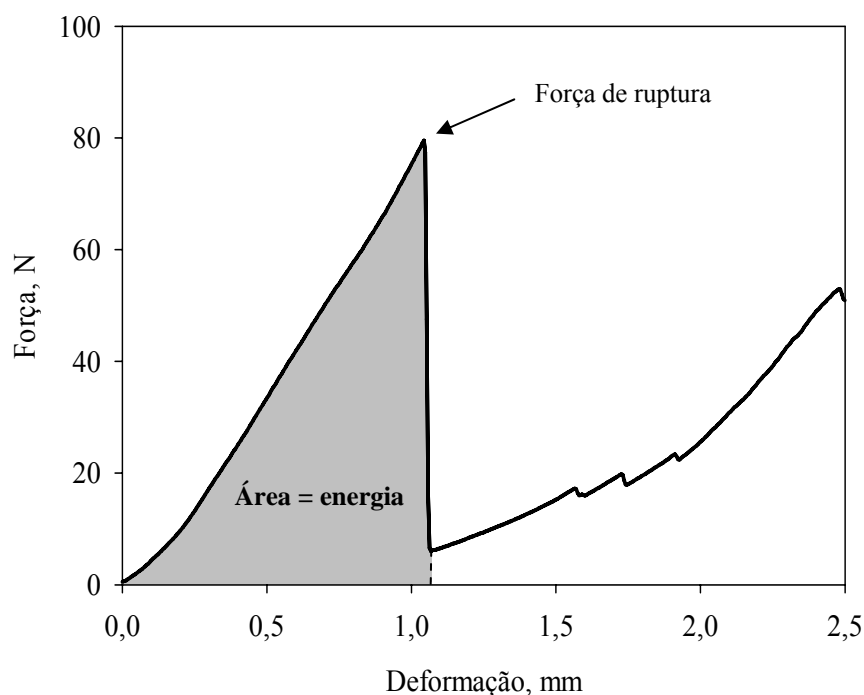


FIGURA 4. Típica curva força *versus* deformação para grãos de mamona submetidos a compressão.

Os valores da força de ruptura, energia necessária à ruptura e deformação específica para a ruptura inicial foram obtidos a partir de cada curva de compressão dos grãos de mamona (dez repetições) para cada teor de água. A energia necessária à ruptura foi determinada diretamente da curva força-deformação pela medida da área formada pela deformação até a ruptura e a força de ruptura (Figura 4).

A deformação específica (ϵ) foi obtida pela seguinte expressão (Braga et al., 1999):

$$\epsilon = \frac{L - L_f}{L} = \frac{\text{Deformação}}{L} \quad (8)$$

em que:

ϵ : deformação específica, %;

L: dimensão não deformada do grão na direção do eixo de compressão, mm; e

L_f : dimensão deformada do grão na direção do eixo de compressão, mm;

A dureza (Q), que é a relação entre a força de ruptura do produto e a deformação necessária para a ruptura, foi determinada segundo a seguinte expressão:

$$Q = \frac{F_r}{D} \quad (9)$$

em que:

Q: dureza, $N\ mm^{-1}$;

F_r : força necessária à ruptura, N; e

D: deformação necessária à ruptura, mm.

O módulo de resiliência (P), que é a relação entre a energia necessária à ruptura e o volume da semente, foi determinado de acordo com a seguinte expressão:

$$P = \frac{E_r}{V} \quad (10)$$

em que:

P: módulo de resiliência, $mJ\ mm^{-3}$;

E_r : Energia necessária à ruptura, mJ; e

V: Volume do grão, mm.

A determinação do módulo proporcional de elasticidade dos grãos de mamona (E_p) foi realizada de acordo com a Equação 3, sendo obtido para as deformações de $0,2 \times 10^{-3}$; $0,4 \times 10^{-3}$; $0,6 \times 10^{-3}$ e $0,8 \times 10^{-3}$ m. Estas deformações foram selecionadas em ensaios preliminares, na busca por deformações que estivessem compreendidas no comportamento linear (elástico) da curva força deformação dos grãos de mamona durante os ensaios de compressão.

Os valores dos raios de curvatura (r e R) dos grãos nos pontos de contato, para cada posição e teor de água, foram obtidos por meio de ajustes de circunferências às curvaturas do corpo, segundo o plano coordenado relevante à posição de repouso utilizada para os ensaios de compressão, de acordo com Couto et al. (2002), conforme ilustra a Figura 5.

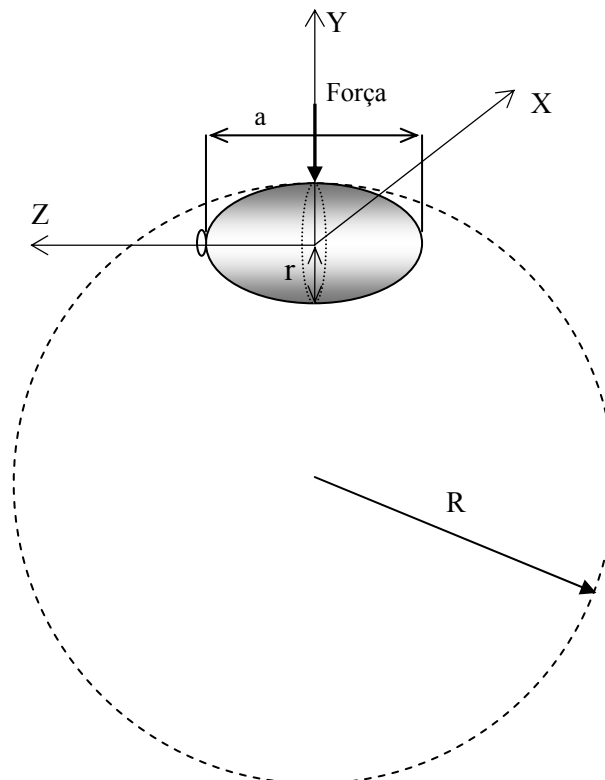


FIGURA 5. Raios de curvatura dos grãos na região de contato entre o produto e a placa de compressão, para a compressão na posição natural de repouso (eixo Y).

4.2.2. Determinação dos coeficientes de atrito estático e dinâmico

A determinação dos coeficientes de atrito estático e dinâmico foi feita utilizando-se um equipamento de cisalhamento direto, com movimento de translação modelo TSG 70-140, construído com base no aparelho de cisalhamento de Jenike. A metodologia empregada para a determinação dos coeficientes de atrito estático e dinâmico foi a proposta por Milani (1993), sendo que, para a execução dos ensaios, foram utilizadas as recomendações da norma inglesa – BMHB (1985) e Jenike e Johanson (1979).

O aparelho de cisalhamento de Jenike (Figura 6) é equipado com uma célula de cisalhamento de forma circular, colocada sobre a base da máquina; um pendural com pesos, para aplicação de uma carga vertical, por gravidade, na célula; uma haste de carga acionada eletromecanicamente, que promove a ação de cisalhamento e se move horizontalmente a uma velocidade constante entre 1 e 3 mm.min⁻¹; uma célula de carga para medir a força de cisalhamento; e um registrador para indicação dessa força.



FIGURA 6. Aparelho de cisalhamento de Jenike.

Para medir o atrito entre o produto e uma amostra de material da parede do silo, a base da célula de cisalhamento foi substituída por uma amostra deste material formado por aço, madeira, concreto, e alumínio, por meio da confecção de placas quadradas que mediam 150 x 150 mm de lado e 5 mm de espessura. O produto contido na parte superior da célula de cisalhamento foi cisalhado sobre a amostra de material da parede, sob diferentes cargas normais de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 N e medidos os valores das forças de cisalhamento. O lugar geométrico da parede (IWYL) é a reta obtida por

regressão entre os pares dos valores calculados da tensão normal (σ_w) e a tensão de cisalhamento (τ_w), formando com a horizontal o ângulo de atrito com a parede (ϕ_w).

O coeficiente de atrito com a parede (μ') foi determinado matematicamente pela seguinte equação:

$$\mu' = \tan \phi_w \quad (11)$$

Para cada nível de carga normal, a tensão normal (σ_w) e a tensão de cisalhamento (τ_w) foram calculadas utilizando-se as seguintes equações:

- Tensão normal (σ_w):

$$\sigma_w = \frac{(W_{WL} + W_w - W_m)}{A} g \quad (12)$$

- Tensão de cisalhamento (τ_w):

$$\tau_w = \frac{S_w}{A} g \quad (13)$$

em que

W_{WL} : massa total da amostra incluindo anel de cisalhamento, tampa e produto armazenado, kg;

W_w : carga sobre o pendural de pesos do teste de atrito, N;

W_m : massa da amostra de material da parede, kg;

S_w : força de cisalhamento registrada, N;

A : área da secção transversal da célula, m^2 ; e

g : constante gravitacional, $m\ s^{-2}$.

A caracterização do material de parede foi representada pela rugosidade média (R_a) das superfícies, medidas com a utilização de um rugosímetro portátil digital, modelo SJ-201, fabricado pela empresa japonesa Mitutoyo, em dez repetições, sendo esta rugosidade medida na mesma direção do deslocamento dos grãos.

4.2.3. Análises estatísticas

Os dados foram analisados por meio de análise de variância e regressão. Para o fator qualitativo, as médias foram comparadas utilizando-se o teste de Tukey, adotando-se o nível de 5% de probabilidade. Para os fatores quantitativos, os modelos foram escolhidos com base na significância da equação, pelo teste F, coeficiente de determinação (R^2) e do conhecimento da evolução do fenômeno biológico.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Propriedades mecânicas

Na Figura 7, são apresentados os valores da força (N) necessária para iniciar a ruptura dos grãos de mamona submetidos à compressão uniaxial na posição natural de repouso com diferentes teores de água.

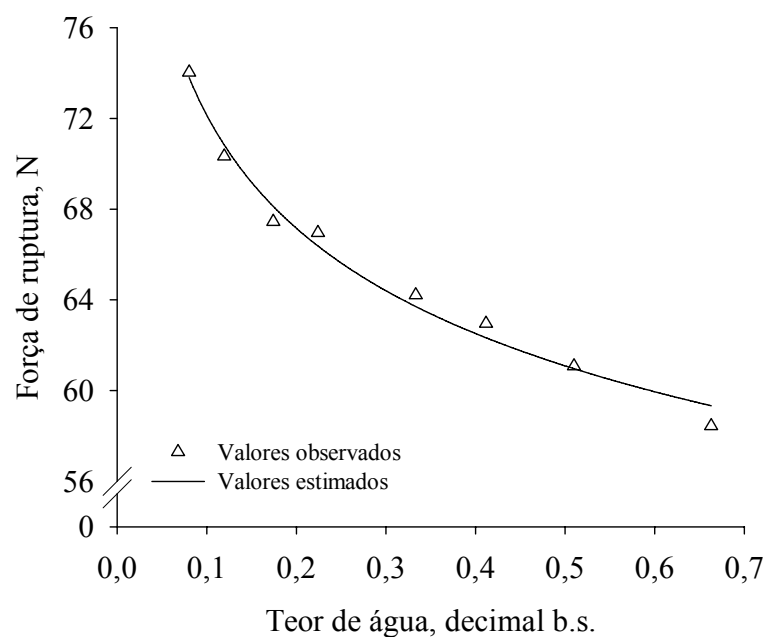


FIGURA 7. Valores médios da força de ruptura em função do teor de água, para os grãos de mamona na posição natural de repouso.

Observa-se na Figura 7 que a redução do teor de água, devido ao processo de secagem, elevou a força necessária à ruptura do tegumento dos grãos de mamona na posição natural de repouso (horizontal). A força de ruptura dos grãos de mamona variou de 74,03 a 58,44 N com o teor de água variando de 0,08 a 0,66 b.s., respectivamente.

Esses resultados provavelmente se devem a mudanças na integridade celular dos grãos que, com a redução do teor de água devido ao processo de secagem, tendem a se tornar mais organizadas e, portanto, mais resistentes à compressão. Assim, com a perda de água, os grãos de mamona tornam-se mais rígidos necessitando, portanto, de maiores forças para o colapso de sua estrutura. Com uma maior rigidez, os grãos apresentam uma maior proteção do seu endosperma, onde se encontra o óleo presente neste produto. Resultados semelhantes foram encontrados por Gupta e Das (2000), trabalhando com sementes de girassol, Güner et al. (2003), trabalhando com nozes de damasco, e por Alatunç e Yildiz (2007), trabalhando com grãos de fava forrageira. Saiedirad et al. (2008), encontraram que, independentemente do tamanho e da direção (horizontal ou vertical) da força de compressão, a redução do teor de água provocou o aumento da força de ruptura no produto.

Na Figura 8, encontram-se os valores da deformação específica em relação à ruptura dos grãos de mamona na posição natural de repouso em função do teor de água.

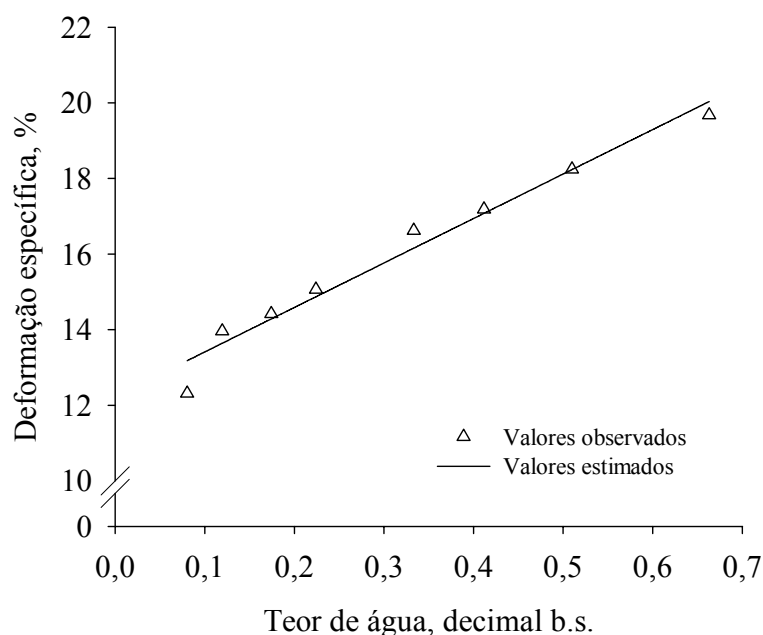


FIGURA 8. Valores médios da deformação específica em função do teor de água, para os grãos de mamona na posição natural de repouso.

De acordo com a Figura 8, pode-se constatar que a deformação necessária para a ruptura dos grãos de mamona se eleva com o aumento do teor de água. A deformação específica dos grãos de mamona até o ponto de ruptura variou de 12,31 a 19,68% com o teor de água variando de 0,08 a 0,66 b.s., respectivamente. A maior deformação necessária para romper o tegumento dos grãos de mamona com elevados teores de água

deve-se, provavelmente, à menor rigidez apresentada pelo produto com elevados conteúdos de água, conforme pode ser observado na Figura 7. Esses resultados concordam com os encontrados por Alatuntaş e Yildiz (2007), trabalhando com grãos de fava forrageira e Güner et al. (2003), trabalhando com nozes de damasco.

Os valores da energia necessária à ruptura dos grãos de mamona sob compressão na posição natural de repouso, em função do teor de água, são apresentados na Figura 9.

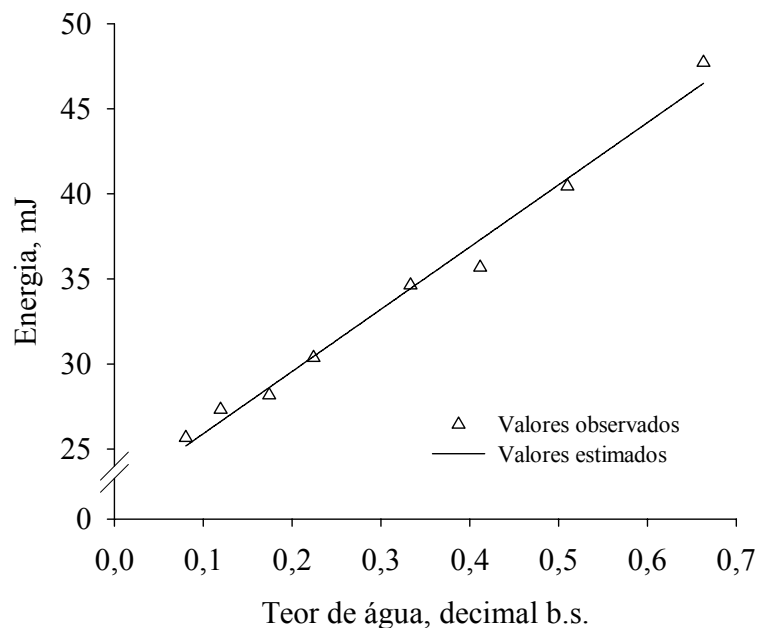


FIGURA 9. Valores médios da energia necessária à ruptura em função do teor de água, para os grãos de mamona na posição natural de repouso.

Como é possível observar na Figura 9, a redução no teor de água dos grãos de mamona provoca redução na energia necessária à ruptura do produto sob compressão. A energia necessária à ruptura variou de 25,66 a 47,72 mJ com o teor de água variando de 0,08 a 0,66 b.s., respectivamente. A energia é representada pela área formada pela curva força-deformação dos grãos até o ponto de ruptura. Para baixos teores de água, o grão necessita de maior força e menor deformação para sua ruptura; enquanto para elevados teores de água, menores forças são necessárias, porém, com maiores deformações, necessitando, portanto, de maior energia para a ruptura. Esses resultados coincidem com os encontrados por Güner et al. (2003), trabalhando com nozes de damasco, e Alatuntaş e Yildiz (2007), trabalhando com grãos de fava forrageira. Saiedirad et al. (2008), trabalhando com sementes de cominho, concluíram que, independentemente do

tamanho da semente e da direção da força de compressão, o aumento do teor de água provocou aumento da energia necessária à ruptura.

Na Figura 10, encontram-se os resultados da dureza dos grãos de mamona em função do teor de água, sob compressão uniaxial na posição natural de repouso.

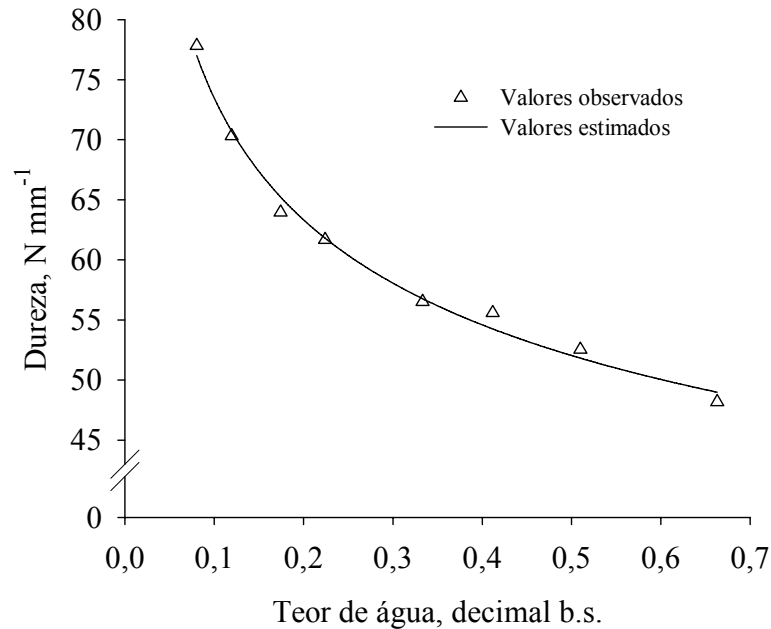


FIGURA 10. Valores médios da dureza dos grãos de mamona em função do teor de água, para a posição natural de repouso.

De acordo com a Figura 10, nota-se que a dureza dos grãos de mamona aumenta com a redução do teor de água. A dureza é caracterizada pela relação entre a força de ruptura e a deformação necessária para a ruptura do produto. A dureza dos grãos de mamona variou de $77,82$ a $48,18 \text{ N mm}^{-1}$, para o teor de água variando de $0,08$ a $0,66$ b.s., respectivamente. Esses resultados provavelmente se devem à melhor organização celular do produto com a redução do teor de água, que promove maior rigidez no tegumento dos grãos. Esses resultados concordam com os encontrados por Olaniyan e Oje (2002), trabalhando com nozes de carité (*Vitellaria paradoxa*) e Aktas et al. (2007), trabalhando com diferentes variedades de amêndoas (*Prunus dulcis*), que também sugeriram que esses resultados podem estar associados à natureza viscoelástica do tegumento ou casca destes produtos sob compressão.

Os valores do módulo de resiliência dos grãos de mamona, que representam a energia necessária à ruptura do produto por unidade de volume em função do teor de água, são apresentados na Figura 11.

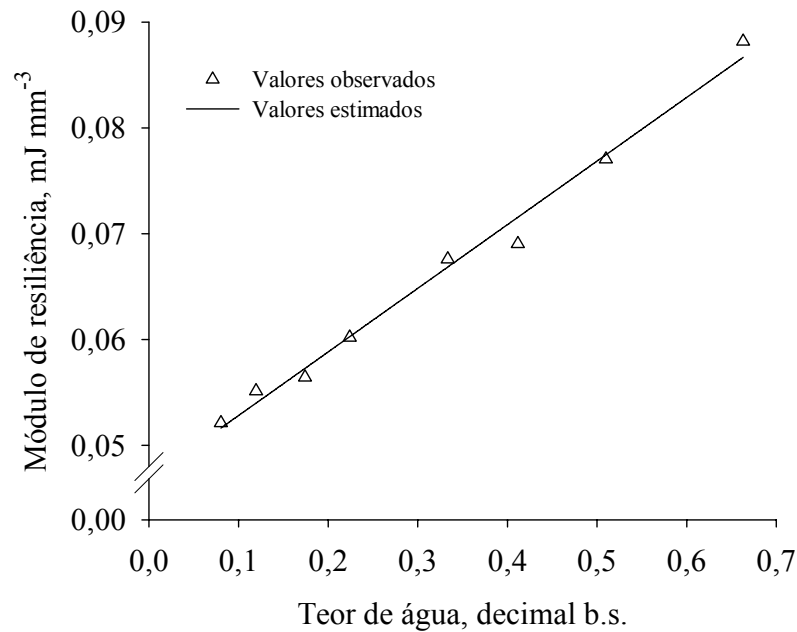


FIGURA 11. Valores médios do módulo de resiliência em função do teor de água, para os grãos de mamona na posição natural de repouso.

Conforme pode ser observado na Figura 11, com a redução do teor de água ocorre redução do módulo de resiliência dos grãos de mamona sob compressão na posição natural de repouso. O módulo de resiliência variou de 0,052 a 0,088 mJ mm⁻³, com o teor de água variando de 0,08 a 0,66 b.s., respectivamente. Estes resultados podem ser explicados pela maior necessidade de deformação do produto para que este entre em colapso. Com o aumento na deformação, eleva-se a demanda de energia necessária para a ruptura (Figura 9) por unidade de volume do produto antes que ela ocorra, gerando elevados valores do módulo de resiliência. Esses resultados são coincidentes com os encontrados por Olaniyan e Oje (2002), trabalhando com nozes de carité (*Vitellaria paradoxa*) e por Gupta e Das (2000), trabalhando com sementes de girassol.

No Quadro 1, são apresentadas as equações ajustadas às propriedades mecânicas dos grãos de mamona sob compressão uniaxial na posição natural de repouso, em função do teor de água, bem como seus parâmetros estatísticos de avaliação do ajuste da equação aos dados observados.

QUADRO 1. Equações ajustadas aos valores das propriedades mecânicas dos grãos de mamona em função do teor de água.

Variável	Equação	R ² (%)
Força de ruptura	$F_r = 56,8624 M^{-0,1034}$	98,33 ⁺⁺
Deformação específica	$\epsilon = 12,2328 + 11,7680 M$	96,44 ⁺⁺
Dureza	$Q = 44,8544 M^{-0,2144}$	99,03 ⁺⁺
Energia	$E_r = 22,2361 + 36,5941 M$	98,42 ⁺⁺
Módulo de resiliência	$P = 0,0468 + 0,0602 M$	98,73 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

De acordo com o Quadro 1, observa-se que as equações se ajustaram satisfatoriamente aos dados observados, apresentando elevados valores do coeficiente de determinação (R²) e significância das regressões ao nível de 1% pelo teste F. Esses resultados demonstram que as propriedades mecânicas dos grãos de mamona, relatadas no Quadro 1, são altamente dependentes do teor de água para a faixa de conteúdo de água estudada neste trabalho.

No Quadro 2, são apresentados os valores médios dos raios de curvatura dos grãos de mamona em função do teor de água e utilizados nos cálculos para determinação do módulo proporcional de deformidade.

QUADRO 2. Valores médios dos raios de curvatura (r e R) dos grãos ($\times 10^{-3}$ m) para diferentes teores de água.

Teor de água (decimal b.s.)	r	R
0,663	3,409	15,150
0,510	3,337	14,816
0,412	3,330	14,634
0,333	3,313	14,499
0,224	3,305	14,358
0,174	3,283	14,230
0,120	3,272	14,080
0,080	3,268	13,860

Na Figura 12, encontram-se os valores médios da força máxima necessária à compressão dos grãos de mamona em função do teor de água (decimal b.s.), para diferentes valores de deformação.

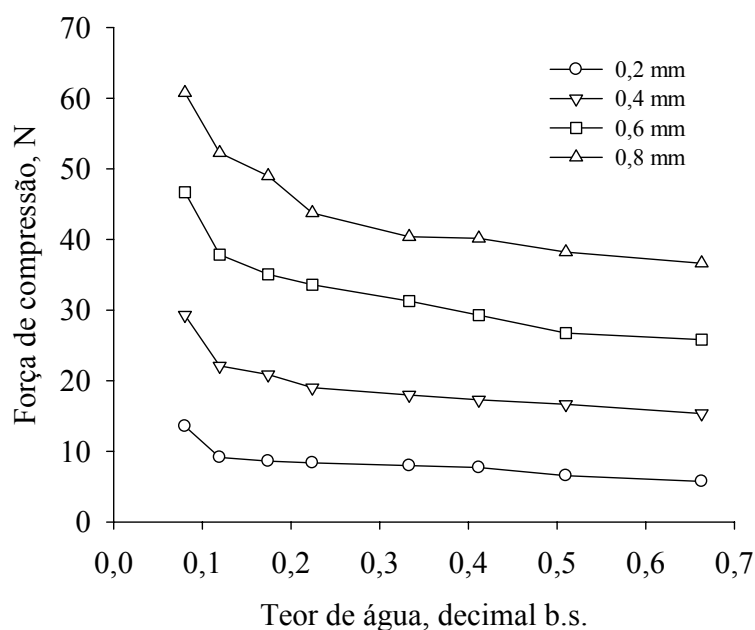


FIGURA 12. Valores médios da força máxima de compressão para os grãos de mamona em função do teor de água e da deformação (0,0002; 0,0004; 0,0006 e 0,0008 m), na posição natural de repouso.

Analisando a Figura 12, verifica-se que houve redução da força de compressão necessária para deformar os grãos de mamona com o aumento do teor de água para o produto na posição natural de repouso. Resultados semelhantes foram observados por Corrêa et al. (2008), trabalhando com grãos de feijão com diferentes teores de água. A força média necessária para as diversas deformações em função do teor de água variou entre 5,77 e 60,76 N. Os grãos com teores de água mais elevados oferecem menor resistência à compressão, aumentando proporcionalmente com a redução do teor de água. Esta tendência deve-se, possivelmente, a uma mudança gradual na integridade da matriz celular com a redução do teor de água (Gupta & Das, 2000).

Como esperado, com o aumento da deformação do produto, obteve-se uma sensível elevação da força necessária à compressão dos grãos de mamona na posição natural de repouso, resultados estes que concordam com os encontrados por Corrêa et al. (2008), trabalhando com grãos de feijão também sob compressão em sua posição natural de repouso.

A partir dos dados de força de compressão, foram obtidos os módulos proporcionais de elasticidade (Equação 3), que apresentaram o mesmo comportamento da força de compressão em função do teor de água. Na Figura 13, são apresentados os valores médios do módulo proporcional de elasticidade em função do teor de água dos grãos de mamona para diferentes valores de deformação.

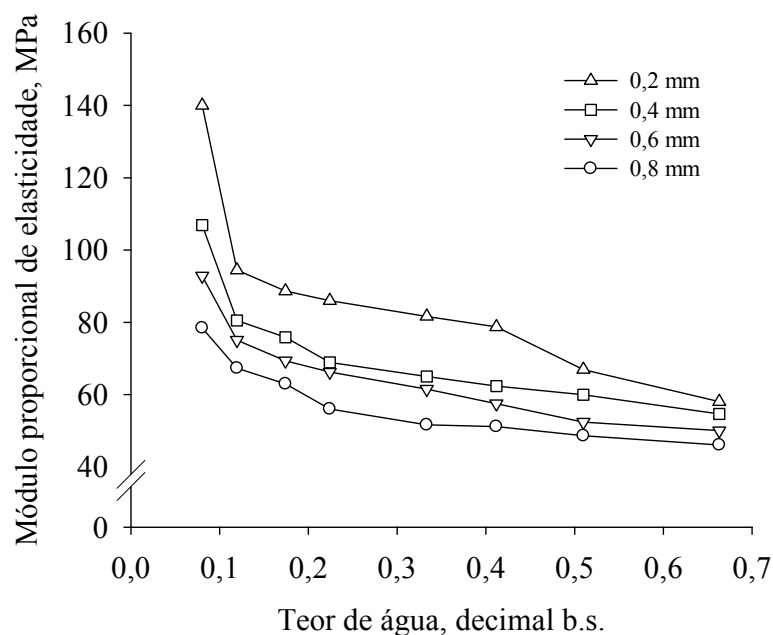


FIGURA 13. Valores médios do módulo proporcional de elasticidade dos grãos de mamona, para diferentes deformações em função do teor de água.

Como pode ser observado na Figura 13, os valores do módulo proporcional de elasticidade aumentam com a redução do teor de água para todas as deformações estudadas. Resultados semelhantes foram encontrados por Batista et al. (2003), trabalhando com frutos de café; Ribeiro et al. (2007), trabalhando com grãos de soja; e por Corrêa et al. (2008), trabalhando com grãos de feijão vermelho. Além disso, observa-se que, para toda faixa de teor de água estudada, os valores do módulo proporcional de elasticidade aumentam com a redução da deformação do produto, concordando com os resultados encontrados por Corrêa et al. (2008). Segundo Batista et al. (2003), os elevados valores do módulo proporcional de elasticidade indicam que maiores forças são necessárias para obter uma determinada deformação.

Para a faixa de teor de água variando de 0,08 a 0,66 b.s., os valores do módulo proporcional de elasticidade variaram de 46,09 a 140,01 MPa. Estes valores são

coerentes com os encontrados por Corrêa et al. (2008) para grãos de feijão vermelho, que apresentaram o modelo proporcional de elasticidade variando de 41 a 713 MPa para o produto deformado na posição natural de repouso, com teor de água variando de 0,42 a 0,14 b.s. Ribeiro et al. (2007) encontraram valores do módulo proporcional de elasticidade dos grãos de soja variando de 23,1 a 106,9 MPa, para a faixa de teor de água de 0,58 a 0,09 b.s., aproximadamente. Couto et al. (2002) relataram que o módulo proporcional de elasticidade para o café, com teor de água de aproximadamente 2,5 b.s., velocidade de compressão de $1,7 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ e na faixa de deformação de 0,0001 a 0,0006 mm, apresentou valores entre 10 e 30 MPa para os frutos de café cereja e de 70 a 150 MPa para os frutos de café verdes.

No Quadro 3, são apresentados os valores dos coeficientes elásticos “d”, “e”, “f”, para os grãos de mamona na posição natural de repouso, estimados por meio da Equação 3.

QUADRO 3. Valores dos coeficientes elásticos “d”, “e”, “f”, para cada teor de água dos grãos de mamona comprimidos na posição natural de repouso

Teor de água (decimal b.s.)	d (N/mm)	e (N/mm ²)	f (N/mm ³)
0,663	18,455	75,706	-40,898
0,510	20,002	70,407	-40,860
0,412	30,565	57,572	-32,204
0,333	11,113	81,421	-38,801
0,224	5,296	122,878	-94,585
0,174	7,268	137,490	-107,719
0,120	30,425	74,588	-38,670
0,080	48,730	95,971	-87,144

A descrição do modelo indicado por Henry et al. (1996) infere que os sinais dos coeficientes “e” e “f” identificam condições especiais do material e do teste. Para espécies não danificadas, o sinal esperado para os coeficientes deverá ser positivo para “e”, assim como negativo para “f”. Além disso, um valor positivo de “d” é sempre requerido para uma inclinação inicial positiva da curva. De acordo com o Quadro 3, observa-se que estas características foram satisfeitas para toda a faixa de teor de água estudada neste trabalho, que variou de 0,66 a 0,08 b.s., durante o teste de compressão dos grãos de mamona, indicando que os dados experimentais seguem o modelo

sigmoidal descrito por meio da série de Taylor, geralmente identificado para materiais biológicos (Henry et al., 1996). À exceção do menor teor de água dentro da faixa estudada, estes resultados também foram encontrados por Corrêa et al. (2008), trabalhando com grãos de feijão. Segundo Henry et al. (2000a), os sinais esperados para os coeficientes elásticos “e” e “f” podem não ser obtidos quando ocorre: (1) deslizamento do grão entre as placas de compressão; (2) grãos apresentando danos físicos não detectáveis ao olho nu; e (3) grãos apresentando teor de água elevado, dificultando, assim, a detecção do ponto de ruptura devido à sua maciez.

No Quadro 4, são apresentados os valores da tangente e secante máximas, obtidas pela compressão dos grãos de mamona em sua posição natural de repouso e para diferentes teores de água.

QUADRO 4. Valores máximos da tangente e secante da curva força em função da deformação dos grãos de mamona, comprimidos na posição natural de repouso, para cada teor de água

Teor de água (decimal b.s.)	Tangente máxima (N mm ⁻¹)	Secante máxima (N mm ⁻¹)
0,663	65,168	53,490
0,510	60,442	50,332
0,412	64,873	56,296
0,333	68,066	53,828
0,224	58,508	45,205
0,174	65,763	51,140
0,120	78,380	66,392
0,080	83,961	75,153

Como pode ser visto no Quadro 4, a redução do teor de água, em geral, resultou em um aumento nos valores da tangente e secante máximas, principalmente para os menores valores de teor de água. Além disso, os valores da tangente máxima apresentaram maiores magnitudes em relação à secante máxima, para o mesmo teor de água, corroborando os resultados obtidos por Henry et al. (2000a), Henry et al. (2000b), Pan e Tangatanavalee (2003), Ribeiro et al. (2007) e Corrêa et al. (2008).

De acordo com o Quadro 4, observa-se que os valores da secante máxima apresentaram a mesma tendência dos valores da tangente máxima, embora com menor magnitude. Isto significa que a secante máxima não é apenas o valor máximo da curva força-deformação em que a tangente passa pela origem, mas também é o valor da

tangente da curva na seção côncava onde começa a haver redução da força em relação à deformação (Henry et al., 1996). A seção côncava (ponto 3), apresentada na Figura 1, representa o ponto onde a curva força-deformação começa a diminuir excessivamente, antes que entre em colapso, ou seja, ela indica o ponto onde o comportamento do produto passa de elástico para plástico. Assim, o valor máximo da secante também representa a habilidade de resistir à deformação antes de o valor elástico máximo ser encontrado (Henry et al., 2000a).

4.3.2. Coeficientes de atrito estático e dinâmico

No Quadro 5, são apresentados os valores médios dos coeficientes de atrito estático (μ'_e) e dinâmico (μ'_d) dos grãos de mamona para diferentes teores de água, em distintos materiais de parede.

QUADRO 5. Valores observados dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona em função do teor de água e material de parede.

Teor de água (% b.s.)	Concreto	Madeira	Aço	Alumínio
<i>Coeficiente de atrito estático</i>				
5,26	0,4155 A	0,3262 B	0,3012 B	0,2268 C
11,11	0,4287 A	0,3436 B	0,3047 C	0,2333 D
17,65	0,4495 A	0,3530 B	0,3108 C	0,2539 D
25,00	0,4867 A	0,3605 B	0,3165 C	0,2577 D
33,33	0,4924 A	0,3656 B	0,3271 B	0,2679 C
42,86	0,4966 A	0,3660 B	0,3310 B	0,2700 C
53,85	0,5054 A	0,3755 B	0,3477 B	0,3001 C
66,67	0,5486 A	0,3807 B	0,3680 B	0,3043 C
<i>Coeficiente de atrito dinâmico</i>				
5,26	0,4030 A	0,3210 B	0,2898 C	0,2126 D
11,11	0,4169 A	0,3229 B	0,2948 C	0,2181 D
17,65	0,4394 A	0,3453 B	0,2977 C	0,2456 D
25,00	0,4791 A	0,3484 B	0,3080 C	0,2472 D
33,33	0,4838 A	0,3530 B	0,3198 C	0,2580 D
42,86	0,4921 A	0,3602 B	0,3226 C	0,2635 D
53,85	0,4996 A	0,3612 B	0,3340 C	0,2860 D
66,67	0,5426 A	0,3779 B	0,3621 C	0,2982 D

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem, estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se no Quadro 5 que a redução do teor de água, devido ao processo de secagem provoca redução dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona para todos os materiais de parede utilizados. Além disso, observa-se que para todos os teores de água e materiais de parede, o coeficiente de atrito estático foi maior que o coeficiente de atrito dinâmico. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por diversos autores trabalhando com os mais diferentes produtos: Alatuntaş e Yildiz (2007), trabalhando com grãos de fava forrageira; Coşkuner e Karababa (2007), trabalhando com sementes de coentro; Dursun et al. (2007), trabalhando com sementes de beterraba; Karababa (2006), com o milho-pipoca; Amin et al. (2004), trabalhando com sementes de lentilha; Chandrasekar e Viswanathan (1999), trabalhando com frutos de café; e Gupta e Das (1998), trabalhando com sementes de girassol.

No Quadro 5, pode-se observar que os maiores valores do coeficiente de atrito estático foram obtidos para o concreto, seguido pela madeira e aço, e tendo os menores valores para o alumínio, tendência esta que também foi observada para os valores do coeficiente de atrito dinâmico. Esses resultados devem-se às diferenças de rugosidade entre os materiais de parede analisados, conforme pode ser observado no Quadro 6.

No Quadro 6, observam-se as diferentes rugosidades das superfícies dos materiais de parede empregados nos testes. As superfícies, por mais homogêneas, apresentam irregularidades, conhecidas como rugosidade, que são o conjunto de pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. Para efeito comparativo, determinou-se a rugosidade de uma placa de vidro cuja superfície é tida como uma das de menor rugosidade. Os resultados apresentados no Quadro 6 referenciam os resultados apresentados no Quadro 5, pois demonstram que o material de parede alumínio possui a menor rugosidade entre os demais, seguido pelo aço, madeira e por fim o concreto, que apresenta a maior rugosidade.

QUADRO 6. Rugosidade média e desvio padrão, em μm , das superfícies dos materiais de parede utilizados

Material de Parede				
Vidro	Alumínio	Aço	Madeira	Concreto
0,02	0,30	0,64	3,56	3,98
(0,00)	(0,05)	(0,03)	(0,09)	(0,32)

Estas diferenças nos coeficientes de atrito, devido às diferentes superfícies dos materiais de parede, também foram atribuídas por outros autores ao fato de que as superfícies mais lisas, ou seja, menos rugosas e ásperas, proporcionam menor resistência ou atrito ao deslocamento e, conseqüentemente, menores coeficientes e ângulos de atrito (Lawton, 1980; Gupta & Das, 1998; Baryeh, 2001).

No Quadro 7, são apresentados os limites superiores e inferiores dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona para diferentes valores de teor de água e material de parede.

QUADRO 7. Limites superiores e inferiores dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona, em função do teor de água e do material de parede.

Teor de água (% b.s.)	Concreto		Madeira		Aço		Alumínio	
	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior	Limite superior
<i>Coefficiente de atrito estático</i>								
5,26	0,4133	0,4177	0,3248	0,3276	0,2999	0,3025	0,2250	0,2286
11,11	0,4256	0,4311	0,3416	0,3456	0,3009	0,3101	0,2321	0,2342
17,65	0,4475	0,4533	0,3501	0,3567	0,3098	0,3117	0,2414	0,2614
25,00	0,4811	0,4936	0,3561	0,3651	0,3117	0,3201	0,2534	0,2643
33,33	0,4845	0,4987	0,3632	0,3680	0,3206	0,3391	0,2634	0,2731
42,86	0,4897	0,5093	0,3621	0,3700	0,3290	0,3341	0,2654	0,2758
53,85	0,5043	0,5069	0,3721	0,3789	0,3475	0,3478	0,2981	0,3022
66,67	0,5462	0,5509	0,3789	0,3831	0,3669	0,3701	0,3033	0,3053
<i>Coefficiente de atrito dinâmico</i>								
5,26	0,3998	0,4062	0,3172	0,3248	0,2872	0,2924	0,2094	0,2158
11,11	0,4138	0,4192	0,3194	0,3264	0,2913	0,2991	0,2121	0,2232
17,65	0,4358	0,4449	0,3423	0,3483	0,2965	0,2999	0,2369	0,2511
25,00	0,4755	0,4839	0,3434	0,3534	0,2986	0,3158	0,2431	0,2530
33,33	0,4801	0,4867	0,3504	0,3567	0,3148	0,3266	0,2514	0,2676
42,86	0,4871	0,4995	0,3578	0,3626	0,3194	0,3265	0,2598	0,2689
53,85	0,4988	0,5012	0,3597	0,3635	0,3319	0,3379	0,2837	0,2901
66,67	0,5401	0,5466	0,3755	0,3798	0,3588	0,3645	0,2898	0,3039

De acordo com Calil Júnior (1990), Nascimento (1996) e Calil Júnior et al. (1997), as propriedades físicas e de fluxo devem ser apresentadas com seus limites superiores e inferiores para que os projetistas possam utilizar o método dos estados limites, objetivando a realização de projetos estruturais mais seguros e econômicos, de acordo com a atual tendência mundial. Os limites superiores são tomados para o projeto de fluxo e os inferiores para o projeto de ações (pressões).

Nas Figuras 14 e 15, são apresentados, respectivamente, os valores dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona, em função do teor de água e para diferentes materiais de parede.

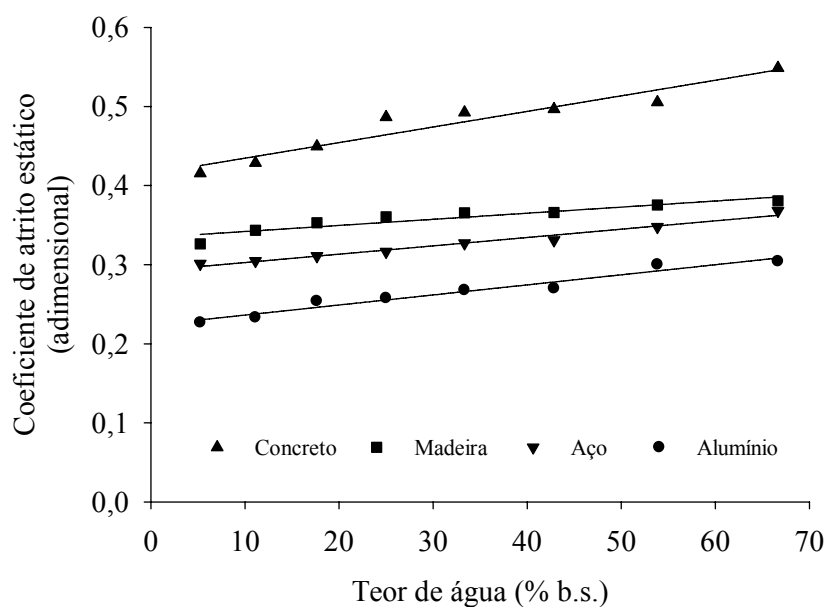


FIGURA 14. Valores observados e estimados do coeficiente de atrito estático dos grãos de mamona em função do teor de água para diferentes materiais de parede.

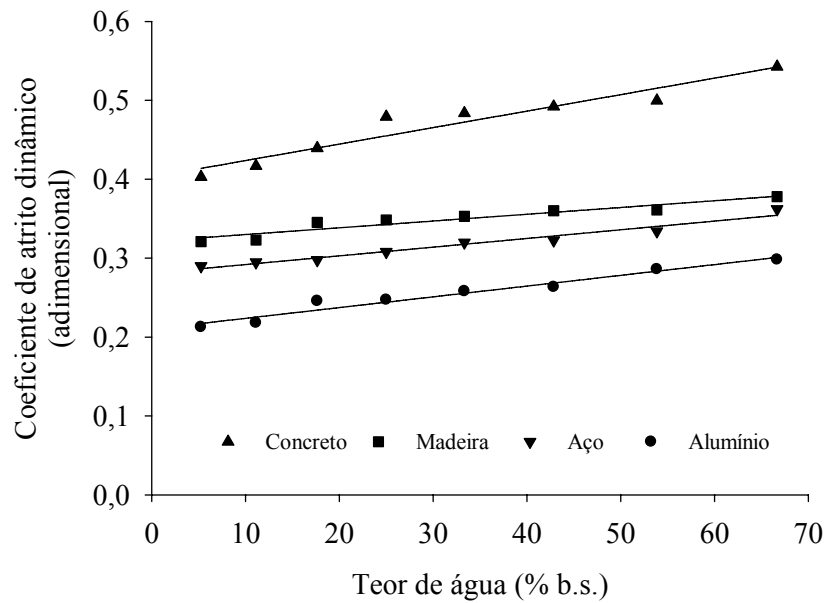


FIGURA 15. Valores observados e estimados do coeficiente de atrito dinâmico dos grãos de mamona em função do teor de água para diferentes materiais de parede.

O aumento nos valores do coeficiente de atrito apresentado nas Figuras 14 e 15, em função do teor de água deve-se, possivelmente, ao fato de que os produtos com maior teor de umidade geram maiores forças de adesão e coesão entre os grãos e também, entre estes e a superfície de contato. Além disso, em muitos produtos, vários autores citam que o aumento do teor de água foi responsável pelo aumento da sua rugosidade superficial (Baryeh, 2001), dificultando, assim, o deslizamento do produto e, conseqüentemente, aumentando as forças de atrito presentes.

No Quadro 8, são apresentadas as equações ajustadas aos valores observados dos coeficientes de atrito estático (μ'_e) e dinâmico (μ'_d) dos grãos de mamona em função do teor de água (M) e para diferentes materiais de parede, bem como seus respectivos valores do coeficiente de determinação (r^2).

QUADRO 8. Modelos lineares ajustados aos dados de coeficiente de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona em função do teor de água para diferentes materiais de parede

Material de parede	Modelo	r^2 (decimal)
<i>Coefficiente de atrito estático</i>		
Concreto	$\mu'_e = 0,4149 + 0,0020 M$	0,9080 ⁺⁺
Madeira	$\mu'_e = 0,3342 + 0,0008 M$	0,8502 ⁺⁺
Aço	$\mu'_e = 0,2922 + 0,0011 M$	0,9714 ⁺⁺
Alumínio	$\mu'_e = 0,2235 + 0,0013 M$	0,9466 ⁺⁺
<i>Coefficiente de atrito dinâmico</i>		
Concreto	$\mu'_d = 0,4028 + 0,0021 M$	0,9111 ⁺⁺
Madeira	$\mu'_d = 0,3213 + 0,0009 M$	0,8877 ⁺⁺
Aço	$\mu'_d = 0,2809 + 0,0011 M$	0,9557 ⁺⁺
Alumínio	$\mu'_d = 0,2101 + 0,0014 M$	0,9514 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

Observa-se no Quadro 8 que para todas as variáveis analisadas (teor de água e material de parede), o modelo linear ajustou-se satisfatoriamente aos dados observados, apresentando elevados valores do coeficiente de determinação (r^2) e significância da regressão pelo teste F ao nível de 1%.

4.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de teor de água utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) A redução do teor de água elevou a força necessária à ruptura dos grãos de mamona na posição natural de repouso (horizontal), reduziu a deformação específica necessária à ruptura, reduziu a energia necessária à ruptura do produto sob compressão, aumentou a dureza dos grãos e reduziu o módulo de resiliência dos grãos de mamona sob compressão uniaxial na posição natural de repouso;

- 2) A força de compressão necessária para deformar os grãos de mamona diminui com o aumento do teor de água, apresentando, para as diversas deformações utilizadas, valores entre 5,77 e 60,76 N para a posição natural de repouso;
- 3) O módulo proporcional de elasticidade aumenta com a redução do teor de água e a deformação do produto, obtendo-se valores, para a faixa de teor de água estudado, entre 46,09 a 140,01 MPa, na posição natural de repouso;
- 4) O modelo sigmoidal, descrito por meio da série de Taylor, representa adequadamente a resistência dos grãos de mamona à compressão uniaxial na posição natural de repouso, para os diversos teores de água analisados;
- 5) Os valores da tangente e secante máximas decrescem com o aumento do teor de água dos grãos de mamona; e
- 6) A redução do teor de água provoca redução dos coeficientes de atrito estático e dinâmico dos grãos de mamona para todos os materiais de parede utilizados. Os maiores valores do coeficiente de atrito estático foram obtidos para o concreto, seguido pela madeira e aço, e tendo os menores valores para o alumínio, tendência também observada para o coeficiente de atrito dinâmico.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKTAS, T.; POLAT, R.; ATAY, U. Comparison of mechanical properties of some selected almond cultivars with hard and soft shell under compression loading. **Journal of Food Process Engineering**, v.30, p.773-789, 2007.

ALATUNTAŞ, E.; YILDIZ, M. Effect of moisture content on some physical and mechanical properties of faba bean (*Vicia faba* L.) grains. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.174-183, 2007.

AMIN, M.N.; HOSSAIN, M.A.; ROY, K.C. Effects of moisture content on some physical properties of lentil seeds. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.83-87, 2004.

ASAE STANDARDS 2002. American Society of Agricultural Engineers. **Standards engineering practices data**, St Joseph: Michigan, 2002. 1041p.

BARGALE, P.C.; IRUDAYARAJ, J.; MARQUIST, B. Studies on rheological behaviour of canola and wheat. **Journal Agricultural of Engineering Research**, v.61, p.267-274, 1995.

BARYEH, E.A. Physical properties of bambara groundnuts. **Journal of Food Engineering**, v.47, p.321-326, 2001.

BATISTA, C.S.; COUTO, S.M.; CECON, P.R.; PEIXOTO, A.B. Efeito da temperatura do ar de secagem, do teor de umidade e do estágio de maturação no módulo de deformidade de frutos de café (*Coffea arabica* L.). **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial café, n.6, p.42-53, 2003.

BILANSKI, W. K. Damage resistance of seed grains. **Transactions of the ASAE**, v.9, p.360-363, 1966.

BMHB - British Materials Handling Board. **Draft code of practice for the design of silos, bins, bunkers and hoppers**. Inglaterra, 1985. 101p.

BOURNE, M. **Food texture and Viscosity: concept and measurement**. New York: Academic Press. 2002, 427p.

BRAGA, G.C.; COUTO, S.M.; HARA, T.; ALMEIDA NETO, J.T.P. Mechanical behaviour of macadâmia nut under compression loading. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.72, p.239-245, 1999.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 1992. 365p.

CALIL JÚNIOR, C. **Recomendações de fluxo e de cargas para o projeto de silos verticais**. São Carlos, USP, 1990. 198p.

CALIL JÚNIOR, C. ARAÚJO, E.C.; NASCIMENTO, J.W. **Silos Metálicos Multicelulares**. São Carlos, USP, 1997, 178p.

CHANDRASEKAR, V.; VISWANATHAN, R. Physical and thermal properties of coffee. **Journal Agricultural Engineering Research**, v.73, p.227-234, 1999.

CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D.M.; JARÉN, C.; ARAZURI, S. Resistance of edible beans to compression. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.172-177, 2008.

COŞKUNER, Y.; KARABABA, E. Physical properties of coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.). **Journal of Food Engineering**, v.80, p.408-416, 2007.

COUTO, S.M.; BATISTA, C.S.; PEIXOTO, A.B.; DEVILLA, I.A. Comportamento mecânico de frutos de café: módulo de deformidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.6, p.285-294, 2002.

DURSUN, I.; TUĞRUL, K.M.; DURSUN, E. Some physical properties of sugarbeet seed. **Journal of Stored Products Research**, v.43, p.149-155, 2007.

GÜNER, M.; DURSUN, E.; DURSUN, İ.G. Mechanical behaviour of hazelnut under compression loading. **Biosystems Engineering**, v.85, p.485-491, 2003.

GUPTA, R. K.; DAS, S. K. Fracture resistance of sunflower seed and kernel to compressive loading. **Journal of Food Engineering**, v.46, p.1-8, 2000.

GUPTA, R.K.; DAS, S.K. Friction coefficients of sunflower seed and kernel on various structural surfaces. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.71, p.175-180, 1998.

HAAKER, G.F.J.C.R. **Progress in measuring bulk solid properties**. In: Chisa Conferation 115. Prague, 1990. 10p.

HENRY, Z. A.; SU, B.; ZHANG, H. Resistance of soya beans to compression. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.76, p.175-181, 2000a.

HENRY, Z.A.; ZHANG, H.; ONKS, D. Generalized model of resistance to strain of cellular material. **American Society of Agricultural Engineers**, Paper N° 96-6023, St. Joseph, MI, USA. p.1-26, 1996.

HENRY, Z. A.; ZHANG, H.; SU, B.; ONKS, D. O. Elastic properties of the tobacco leaf. **Journal of Agricultural Engineering Research**. v.76, p.101-110, 2000b.

IRTWANGE, S.V.; IGBEKA, J.C. Selected moisture dependent friction properties of two african yam bean (*Sphenostylis stenocarpa*) accessions. **Applied Engineering in Agriculture**, v.18, p.559-565, 2002.

JENIKE, A.W. **Storage and flow of solids**. Salt Lake City. University of Utah. EUA. 1964. 197p.

JENIKE, A.W.; JOHANSON, J.R. **Flow factor tester and consolidating bench operating instructions**. Jenike & Johanson, Inc, North Billerica, Massachusetts – USA, 1979, 40p. (Manual Técnico).

KARABABA, E. Physical properties of popcorn kernels. **Journal of Food Engineering**, v.72, p.100-107, 2006.

LAWTON, P.J. Coefficients of friction between cereal grain and various silo wall materials. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.25, p.75-86, 1980.

LI, Y.; ZHANG, Q.; PURI, V. M.; MAMBECK, H. B. Physical properties effect on stress-strain behavior of wheat en masse-Part I. Load response dependence on initial bulk density in moisture content. **Transactions of the ASAE**. v.32, p.194-202, 1989.

LIU, M.; HAGHIGHI, K.; STROSHINE, R.L.; TING, E.C. Mechanical properties of soybean cotyledon and failure strength of soybean kernel. **Transactions of the ASAE**, v.33, p.559-565, 1990.

MILANI, A.P. **Determinação das propriedades de produtos armazenados para projetos de pressões e fluxo em silos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993. 272p. (Tese de Doutorado).

MOHSEENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

- NASCIMENTO, J.W.B. **Estudo dos silos metálicos prismáticos para fabrica de rações**. São Carlos: EESC/USP, 1996. 152p. (Tese de Doutorado).
- OLANIYAN, A.M.; OJE, K. Some aspects of the mechanical properties of shea nuts. **Biosystems Engineering**, v.81, p.413-420, 2002.
- PAN, Z.; TANGRATANAVALEE, W. Characteristics of soybeans as affected by soaking conditions. **Food Science Technology**, v.36, p.143-151, 2003.
- PRUSSIA, S. E.; CAMPBELL, D. T. Apparent modulus elasticity of maturing pecans. **Transactions of the ASAE**. v.28, p.1290-1296, 1985.
- RAZAVI, S.M.A.; RAFE, A.; MOHAMMADI MOGHADDAM, T.; AMINI, A.M. The physical properties of pistachio nut and kernel as a function of moisture content and variety: Part III. Frictional properties. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.226-235, 2007.
- RIBEIRO, D.M.; CORRÊA, P.C.; FURTADO, B.F.; GONELI, A.L.D.; RESENDE, O. Propriedades mecânicas dos grãos de soja em função do teor de água. **Engenharia Agrícola**, v.27, p.493-500, 2007.
- SAIEDIRAD, M.H.; TABATABAEEFAR, A.; BORGHEI, A.; MIRSALEHI, M.; BADII, F.; VARNAMKHASTI, M.G. Effects of moisture content, seed size, loading rate, and seed orientation on force and energy required for fracturing cumin seed (*Cuminum cyminum* Linn.) under quasi-static loading. **Journal of Food Engineering**, v.86, p.565-572, 2008.
- SILVA, O.R.R.F.; CARVALHO, O.S.; SILVA, L.C. Colheita e descascamento. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- SUTHAR, S.H.; DAS, S.K. Some physical properties of karingda [*Citrullus lanatus* (Thumb) Mansf] seeds. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.65, p.15-22, 1996.
- ZHANG, Q.; LI, Y; PURI, V. M.; MANBECK, H. B. Physical properties effect on stress-strain behavior of wheat en masse – Part II. Constitutive elastoplastic parameter dependence on initial bulk density and moisture content. **Transactions of the ASAE**, v.32, p.203-209, 1989.

CAPÍTULO 5

RESISTÊNCIA AO FLUXO DE AR EM CAMADAS DE GRÃOS DE MAMONA

5.1. INTRODUÇÃO

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma planta oleaginosa de relevante importância econômica e social. É uma cultura encontrada em várias regiões do Brasil, sendo produzida tradicionalmente em pequenas e médias propriedades, gerando emprego e renda em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial, além da perspectiva de potencial energético na produção de biodiesel, tornando-se um agronegócio bastante promissor. Com a crescente demanda por esta cultura, muitos produtores se vêm obrigados a aplicar métodos tradicionalmente utilizados para o armazenamento de grãos de cereais, como os silos metálicos dotados de sistemas de aeração, para o armazenamento de oleaginosas como a mamona.

Para o armazenamento e a conservação das características fisiológicas dos produtos agrícolas por longos períodos, certos cuidados são necessários para evitar a deterioração, resultante de sua atividade biológica. Dentre as técnicas de pré-processamento de grãos e sementes, a mais utilizada é a secagem, na qual o ar é forçado a atravessar a massa granular, promovendo um processo de transferência de calor e massa, dele para o produto. Os sistemas de secagem usam o calor carregado pelo ar para remover a água do produto. Na aeração, o ar é usado para homogeneizar e reduzir a temperatura da massa granular durante o armazenamento, evitando desníveis de temperatura ocasionados pelo desenvolvimento de insetos e microorganismos (Giner e Denisienia, 1996; Santos et al., 1999; Khatchatourian & Savicki, 2004).

A função do sistema de distribuição do ar em qualquer sistema de secagem ou aeração de grãos é distribuí-lo o mais homogeneamente possível, obtendo-se eficiência da operação do equipamento, bem como um produto uniformemente seco ou aerado. Em projetos de sistemas de ventilação forçada, utilizados na secagem e aeração, se faz necessário o conhecimento da resistência que o produto oferece à passagem do ar, bem como da vazão de ar requerida no processo para uma correta seleção do ventilador a ser empregado. A resistência ao fluxo de ar promove uma queda de pressão estática, que é diretamente proporcional à potência do ventilador, afetando o consumo de energia requerida para a operação adequada do sistema (Al-Yahya & Moghazi, 1998).

A resistência específica de um meio poroso à passagem de ar sob a influência de um gradiente de pressão é uma propriedade que tem recebido grande atenção dos profissionais que atuam na área de pré-processamento e armazenamento de produtos agrícolas graças ao seu efeito na análise de uniformidade de distribuição do fluxo de ar e na determinação da quantidade de energia que o sistema de movimentação precisa transferir ao ar para que esse possa vencer essa resistência. A má distribuição do ar em uma massa de grãos armazenados pode provocar o desenvolvimento de fungos em áreas onde a velocidade do ar é baixa e, também, ocasionar a super-secagem dos grãos em áreas com alta velocidade do ar.

O conhecimento da resistência ao fluxo de ar em camadas granulares é de fundamental importância para um correto e eficiente projeto de sistemas de secagem e aeração de produtos agrícolas. A energia requerida para mover o ar pela camada de produto é diretamente proporcional à resistência da camada de grãos ou sementes ao fluxo de ar (Nimkar & Khobragade, 2006). Na seleção de equipamentos de aeração e secagem, é importante que os princípios básicos de movimentação de ar sejam considerados, a fim de que toda a massa granular seja uniformemente atravessada pelo ar. Para tanto, os ventiladores são selecionados para fornecer a vazão de ar requerida para realizar a secagem ou a aeração em determinada condição de armazenamento. Assim, o dimensionamento inadequado do sistema de movimentação de ar pode tornar-se caro, seja causando a deterioração dos grãos, seja em gasto de material ou em energia elétrica.

Quando o ar é forçado a atravessar uma camada de produto granular, a resistência ao fluxo, também denominada perda de carga ou pressão estática a ser vencida, desenvolve-se como resultado da perda de energia por atrito e turbulência gerados no meio poroso. Segundo Brooker et al. (1992), a perda de carga em uma camada de grãos ou sementes depende da taxa e direção do fluxo de ar, superfície e forma característica do produto, variação das dimensões do produto, massa específica aparente, profundidade da camada de produto, método de enchimento da coluna de produto, dimensão e configuração dos espaços vazios na massa, teor e tamanho de impurezas e do teor de água do produto.

A resistência ao escoamento de ar varia quando impurezas são adicionadas ao produto, ressaltando-se que esta resistência é inversamente proporcional ao tamanho das impurezas (Farmer et al., 1979; Grama et al., 1984). Quando materiais estranhos estão presentes em uma massa de grãos e, se são menores que estes mesmos grãos,

proporcionam aumento da resistência ao escoamento de ar e, se forem maiores que os grãos, diminuem a resistência (Patterson et al., 1971; Shedd, 1951).

A queda de pressão estática de uma camada de grãos ou sementes, quando atravessada por um fluxo de ar, é comumente estimada por meio de curvas empíricas, relacionando fluxo de ar e pressão estática. A literatura reporta o desenvolvimento de diversos modelos para simular a variação da pressão numa massa armazenada. Shedd (1953) apresentou um gráfico em escala logarítmica contendo curvas conhecidas como “Curvas de Shedd”, relacionando a densidade do fluxo de ar e a queda de pressão para 22 tipos de grãos.

Diversos pesquisadores têm investigado a resistência ao fluxo de ar de vários tipos de produtos agrícolas e outros materiais, bem como o efeito de fatores como o teor de água, teor e tamanho das impurezas presentes na massa e massa específica sobre a perda de carga, como Silva et al. (2006), para o café em diferentes formas de processamento; Agullo e Marenya (2005), para café em pergaminho; Biaggioni et al. (2005), para noz macadâmia; Sacilik (2004), para sementes de papoula; Tabak et al. (2004), para sementes de algodão; Nalladurai et al. (2002), para arroz em casca; Nimkar e Chattopadhyay (2002), para feijão-mungo; Chung et al. (2001), para grãos de sorgo e arroz em casca; Santos et al. (1999), para canola; Giner e Denisienia (1996), para grãos de trigo; e Dario e Ajibola (1994), para sementes de gergelim, dentre outros.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do teor de impurezas grossas (de tamanho maior que o produto) sobre a resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de mamona, bem como ajustar modelos matemáticos que representem estes fenômenos.

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Vegetais do departamento de Engenharia Agrícola, localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Várzea da Palma, Minas Gerais. Os frutos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos eram homogeneizados e então colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para serem imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises

posteriores. Após serem colhidos com um teor de água de aproximadamente 11% b.s., os frutos foram debulhados em uma máquina de debulha adaptada à cultura da mamona. Após a debulha, os grãos foram peneirados para que pudessem ser retiradas as impurezas e matérias estranhas da massa. O teor de água dos grãos, após a colheita e processamento, encontrava-se em torno de 6% b.s. Para a análise do efeito do teor de impurezas grossas sobre a resistência ao fluxo de ar na camada de grãos de mamona, foram utilizados grãos não descascados, também conhecidos como marinheiro, além de palhada seca de frutos, todos oriundos do processamento dos frutos de mamona.

Na Figura 1, são mostradas as amostras de grãos limpos (sem impurezas) e as impurezas utilizadas neste trabalho.



FIGURA 1. Amostras dos grãos de mamona sem impurezas (a) e das impurezas grossas provenientes do processamento dos grãos (b).

Os percentuais de impurezas utilizados foram de 2, 4 e 6% em massa, de material em relação ao total da massa granular depositada em cada coluna. Estas impurezas utilizadas neste trabalho levam em consideração que os produtos agrícolas, quando submetidos a processos de secagem e/ou aeração, geralmente apresentam níveis de impureza de até 6% (Corrêa et al., 2001b).

Os testes de perda de carga foram realizados utilizando-se o dispositivo esquematizado na Figura 2. Para cada lote foram feitas três repetições de leituras de pressão para diferentes fluxos de ar. A leitura da pressão estática em cada ponto foi

feita, utilizando-se dois manômetros diferenciais de tubos inclinados e um manômetro em U. O enchimento da coluna foi feito com o produto em queda livre a partir de um funil situado a um metro de altura do fundo da coluna.

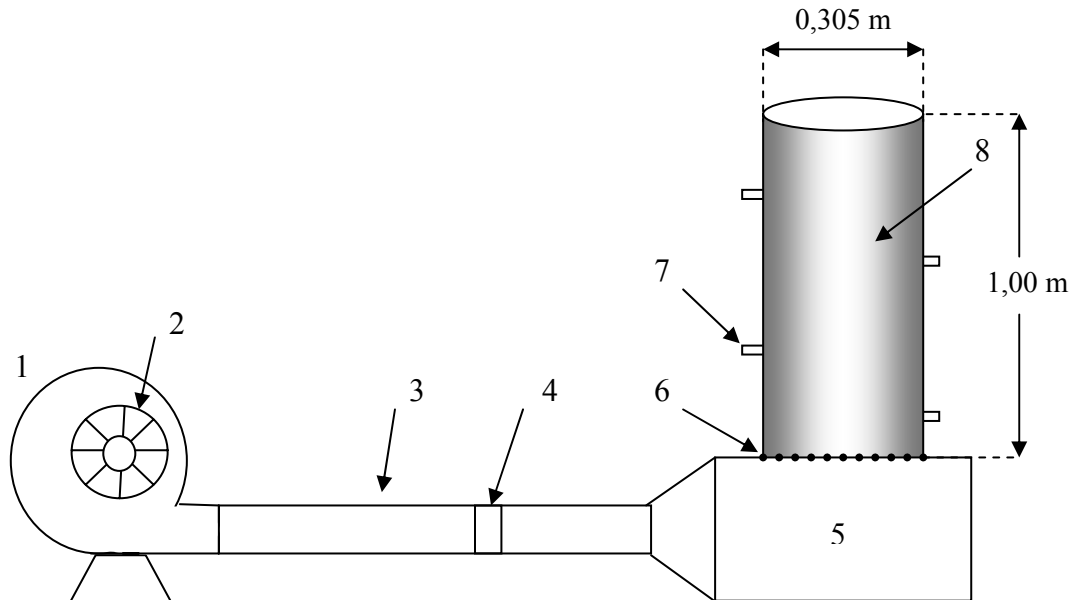


FIGURA 2. Principais elementos da montagem usada na determinação da resistência dos grãos de mamona ao fluxo de ar

em que:

- 1 - Ventilador do tipo centrífugo de pás retas - Motor de 0,552 kW a 3460 rpm;
- 2 - Diafragma para variação do fluxo de ar na coluna de grãos;
- 3 - Tubo de transição;
- 4 - Homogeneizador do fluxo de ar;
- 5 - Plenum com função de homogeneizar a pressão;
- 6 - Piso perfurado feito com tela fina de malha quadrada sobre uma chapa de aço perfurada fixa no fundo da coluna;
- 7 - Tomada de pressão estática;
- 8 - Coluna circular (chapa galvanizada) com altura de 1,0 m e diâmetro de 0,305 m.

A variação na abertura do diafragma instalado na entrada de ar do ventilador foi feita com o objetivo de obter diferentes densidades do fluxo de ar, que neste trabalho

se encontravam na faixa de $0,2$ a $1,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. As espessuras da camada dos grãos de mamona utilizadas para a coleta da perda de carga variaram de $0,06$ a $0,65 \text{ m}$.

Para a caracterização física dos grãos de mamona, cinco amostras por tratamento (com e sem impurezas grossas), pesando cerca de 2 kg cada, foram retiradas após cada teste. Além da determinação da umidade, as amostras foram submetidas a análises de massa específica aparente (massa de grãos em um recipiente de 1.000 ml) e porosidade. A porosidade intergranular da massa dos grãos de mamona foi determinada utilizando-se um picnômetro eletrônico de comparação a ar, equipado com dispositivo automático da injeção de ar e controle da pressão, segundo o processo descrito por Day, citado por Mohsenin (1986).

5.2.1. Modelos empregados para expressar a perda de carga

Ao relacionar a queda de pressão estática por unidade de espessura da coluna granular com a densidade de fluxo de ar, Shedd (1951) apresentou em um gráfico com coordenadas logarítmicas o comportamento de vários produtos isentos de impurezas. Para tanto, ajustou os dados ao seguinte modelo matemático:

$$\Delta PL = aQ^b \quad (1)$$

em que:

ΔPL : perda de carga, Pa m^{-1} ;

Q : densidade do fluxo de ar, $\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$; e

a, b : parâmetros de regressão que dependem do produto.

Hukill e Ives (1955) sugeriram a seguinte equação para expressar a perda de pressão estática e a densidade de fluxo de ar de diversos produtos agrícolas, a qual se ajustou bem aos dados relatados por Shedd (1951), conforme mostrado na equação seguinte:

$$\Delta PL = \frac{aQ^2}{\ln(1+bQ)} \quad (2)$$

O modelo proposto por Hukill e Ives (1955) tem sido recomendado para uso em diversos produtos e processos agrícolas pela American Society of Agricultural Engineers (ASAE Standards, 2002).

Com o objetivo de descrever a relação entre a pressão estática e o fluxo de ar, Hunter (1983) sugeriu um modelo quadrático mais simples que a Equação 2, quando aplicado a situações de distribuição não uniforme de fluxo de ar em silos:

$$\Delta PL = aQ + bQ^2 \quad (3)$$

A fim de se testar a possibilidade de um modelo o mais simples possível para a representação da perda de carga de produtos agrícolas, um modelo linear simples também será empregado, conforme a equação abaixo:

$$\Delta PL = a + bQ \quad (4)$$

Além dos modelos apresentados anteriormente, para perda de carga em camadas de produtos isentos de impurezas, foram ajustados aos dados observados os modelos apresentados no Quadro 1, que relacionam a perda de carga de produtos agrícolas com diferentes níveis de impurezas.

QUADRO 1. Modelos utilizados para estimar a perda de carga na camada de grãos de mamona com diferentes níveis de impureza.

Referência	Modelo	
Giner & Deinisia (1996)	$\Delta PL = (a + bI)Q(1 + 3Q)$	(5)
Guimarães (1998)	$\Delta PL = aQ^b + cI$	(6)
Haque (1978)	$\Delta PL = aQ + bQ^2 + cQI$	(7)
Nimkar e Chattopadhyay (2002) modificado	$\Delta PL = aQ + bQ^2 + cQI + dp_a Q$	(8)

em que:

I: teor de impurezas grossas, decimal;

ρ_a : massa específica aparente, kg m^{-3} ; e

c, d: parâmetros que dependem do produto.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, realizou-se a análise de regressão linear e não linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o programa computacional STATISTICA 6.0[®]. Os modelos foram selecionados considerando-se a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) e do desvio-padrão da estimativa (SE. Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10% como um dos critérios para seleção dos modelos, de acordo com Mohapatra e Rao (2005). O erro médio relativo e o desvio-padrão da estimativa, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes expressões:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (9)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (10)$$

em que:

Y: valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3, são apresentados os valores da pressão estática verificada na camada de grãos de mamona, como função da profundidade da camada e da densidade do fluxo de ar.

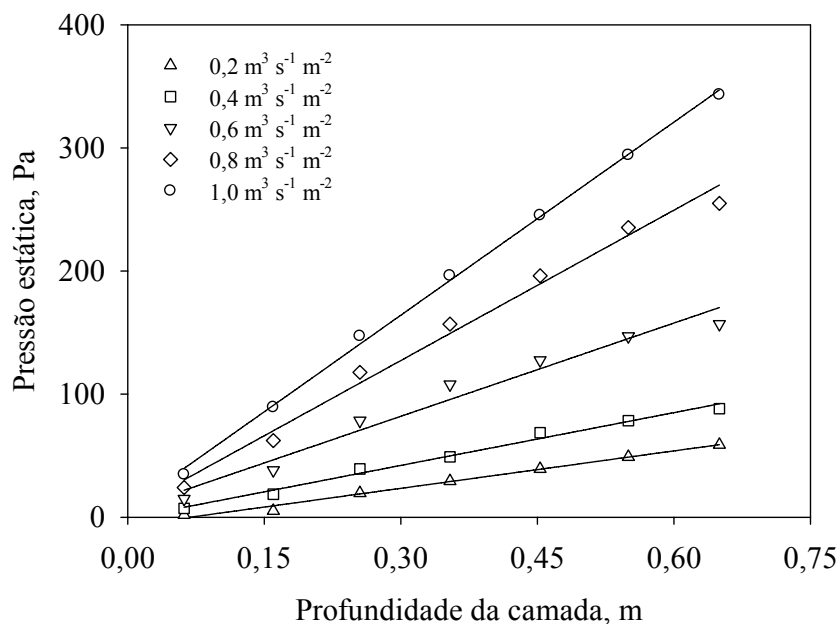


FIGURA 3. Efeito da profundidade da camada e da densidade de fluxo de ar sobre a pressão estática para grãos de mamona com teor de água de 6% b.s.

Observa-se na Figura 3 que a pressão estática aumenta linearmente com o aumento da profundidade da camada de grãos de mamona. Além disso, para um mesmo valor de profundidade da camada, os valores da pressão estática se elevam com o aumento da densidade do fluxo de ar. Pode-se observar na Figura 4 que a inclinação das retas de pressão estática foi mais acentuada para os maiores valores de densidade de fluxo de ar, indicando um aumento da pressão numa mesma posição dentro da camada de grãos em virtude do aumento da resistência à passagem do ar. Esses resultados se assemelham aos encontrados por Agullo e Marenha (2005), trabalhando com café em pergaminho, Biaggioni et al. (2005), para noz de macadâmia, Sacilik (2004), para sementes de papoula e Santos et al. (1999), para a canola.

No Quadro 2, são apresentados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados da perda de carga (Pa m^{-1}) dos grãos de mamona, isentos de impurezas e com teor de água de 6% b.s., em função da densidade do fluxo de ar ($\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$), bem como seus respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2), desvio-padrão da estimativa (SE) e erro médio relativo (P).

QUADRO 2. Estimativas dos parâmetros dos modelos de perda de carga para os grãos de mamona, para o produto isento de impurezas.

Modelos	Parâmetros	SE	P (%)	R ² (%)
Shedd	a = 554,8726	24,21	10,73	99,19 ⁺⁺
	b = 1,3169			
Hukill e Ives	a = 612,3868	24,27	9,51	99,18 ⁺⁺
	b = 1,9977			
Hunter	a = 326,1294	24,50	9,27	99,15 ⁺⁺
	b = 232,1928			
Linear	a = -65,4203	29,19	14,84	98,37 ⁺⁺
	b = 605,3149			

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 2, verifica-se que, dentre os quatro modelos testados, os modelos de Hukill e Ives e Hunter apresentaram os menores valores do erro médio relativo e do desvio-padrão da estimativa, além de elevados valores do coeficiente de determinação, apresentando magnitudes dos parâmetros de ajuste similares. Além disso, estes dois modelos foram os únicos a apresentar o erro médio relativo inferior a 10%, tido por Mohapatra e Rao (2005) como parâmetro a ser utilizado na seleção entre modelos. Desta forma, os modelos de Hukill e Ives e o de Hunter são recomendados para a representação da perda de carga em camadas de grãos de mamona. Dentre estes dois modelos, o modelo proposto por Hukill e Ives tem sido recomendado pela American Society of Agricultural Engineers (ASAE Standards, 2002) para utilização em processos que necessitem de informações a respeito da resistência ao fluxo de ar em camadas dos mais diversos produtos agrícolas. Sendo assim, o modelo de Hukill e Ives é o recomendado para avaliar a resistência ao fluxo de ar de camadas de grãos de mamona.

Os coeficientes ajustados do modelo de Hukill e Ives para os grãos de mamona podem ser usados para projetos de silos para armazenamento a granel do produto, com o intuito de estimar a resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de mamona, permitindo uma maior eficiência e economia no projeto. Determinada a resistência ao fluxo de ar, um ventilador apropriado pode ser selecionado para fazer com que o ar passe por toda a coluna de produto, eliminando a possibilidade de projetos inadequados de sistemas de aeração e secagem que possam vir a ser feitos utilizando os coeficientes do modelo de Hukill e Ives de outro produto que não seja a mamona (Agullo & Marenha, 2005).

Na Figura 4, são apresentados os valores observados e estimados, pelo modelo de Hukill e Ives, da perda de carga dos grãos de mamona, comparada com a perda de carga de outros produtos agrícolas, estimados pelo modelo de Hukill e Ives.

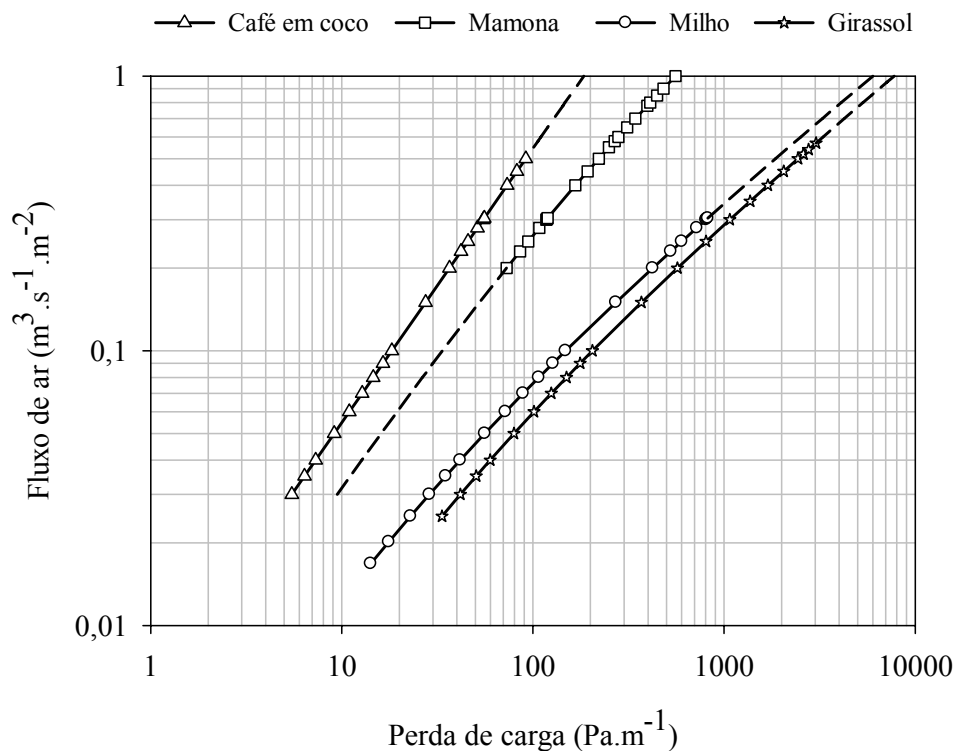


FIGURA 4. Valores observados e calculados da perda de carga (Pa m⁻¹) em função do fluxo de ar (m³ s⁻¹ m⁻²) para grãos de mamona, comparados com grãos de milho e girassol (ASAE Standards, 2002) e café em coco (Afonso, 1994).

Na Figura 4, constata-se que o aumento na densidade do fluxo de ar provoca aumento da perda de carga na coluna, concordando com a maioria dos produtos agrícolas estudados (Agullo & Marenha, 2005; Biaggioni et al., 2005; Sacilik, 2004; Tabak et al., 2004; Nalladurai et al., 2002; Nimkar & Chattopadhyay, 2002; Chung et al., 2001; Santos et al., 1999; Giner & Denisienia, 1996; Dario & Ajibola, 1994). Além disso, observa-se na Figura 4 que somente o café em coco, dentre os produtos analisados, possui resistência ao escoamento de ar inferior ao dos grãos de mamona, devido, provavelmente, ao maior volume de espaços intergranulares da massa de café em coco com relação aos demais produtos agrícolas (Corrêa et al., 2001b).

5.3.1. Efeito do teor de impurezas grossas sobre a perda de carga dos grãos de mamona

Nas Figuras 5 e 6, são apresentados, respectivamente, os valores da massa específica aparente e da porosidade da massa de grãos de mamona em função do teor de impurezas grossas.

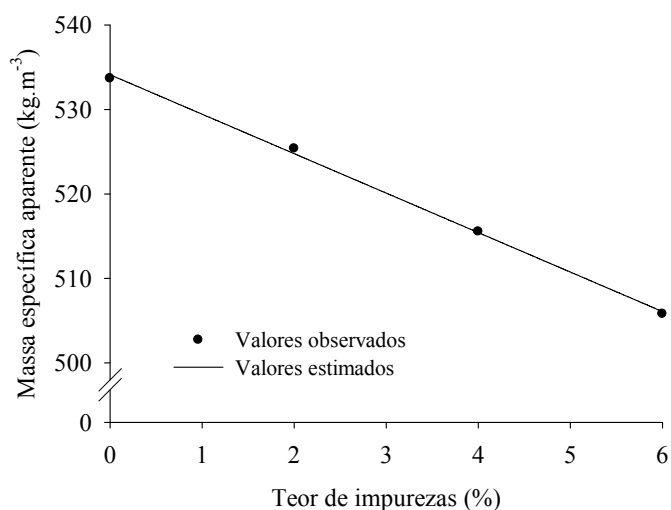


FIGURA 5. Valores da massa específica aparente (kg m^{-3}) dos grãos de mamona em função de diferentes teores de impurezas (%).

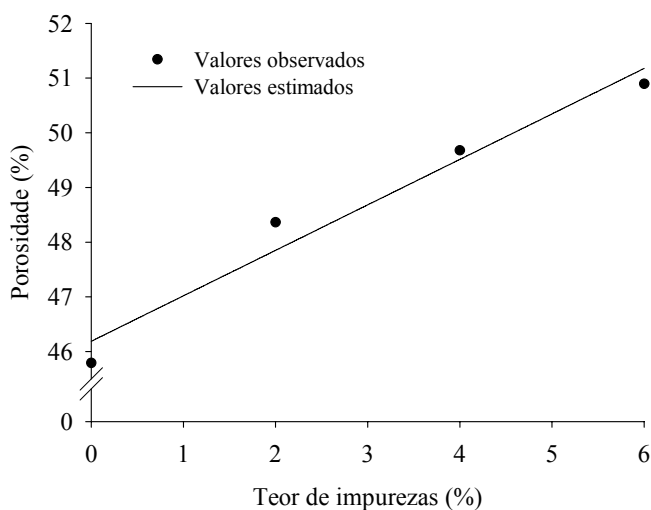


FIGURA 6. Valores de porosidade (%) dos grãos de mamona em função de diferentes teores de impurezas (%).

De acordo com as Figuras 5 e 6, percebe-se que os teores de impurezas grossas, típicas do processamento dos frutos de mamona, influenciam a massa específica aparente e a porosidade dos grãos de mamona. Analisando a Figura 5, percebe-se que o aumento do teor de impurezas grossas provoca redução na massa específica aparente da massa de grãos de mamona. Agullo e Marenya (2005), trabalhando com café em pergaminho, concluíram que a redução da massa específica aparente do produto resultou num decréscimo em sua perda de carga. Na Figura 6, observa-se que o aumento do teor de impurezas grossas promoveu aumento da porosidade na massa de grãos de mamona, concordando com os resultados encontrados por Corrêa et al. (2001a) para grãos de feijão.

No Quadro 3, são apresentados modelos estimados dos dados experimentais da massa específica aparente (ME) e de porosidade (PO) dos grãos de mamona em função do teor de Impurezas (I), com seus respectivos valores do coeficiente de determinação (R^2) e significância da regressão. De acordo com o Quadro 3, percebe-se que os modelos lineares ajustaram-se satisfatoriamente aos dados observados, apresentando elevados valores do coeficiente de determinação e significância das regressões, pelo teste F.

QUADRO 3. Modelos estimados aos dados experimentais da massa específica aparente e porosidade dos grãos de mamona em função do teor de Impurezas.

Teste	Modelo	R^2 (%)
Massa específica aparente (kg m^{-3})	$\text{ME} = 534,1128 - 4,6724 \text{ I}$	99,78 ⁺⁺
Porosidade (%)	$\text{PO} = 46,1873 + 0,8317 \text{ I}$	94,48 ⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F.

⁺ Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Na Figura 7, são apresentados os valores médios da resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de mamona com diferentes níveis de impurezas grossas. As impurezas grossas utilizadas são provenientes do processamento dos frutos de mamona durante sua debulha.

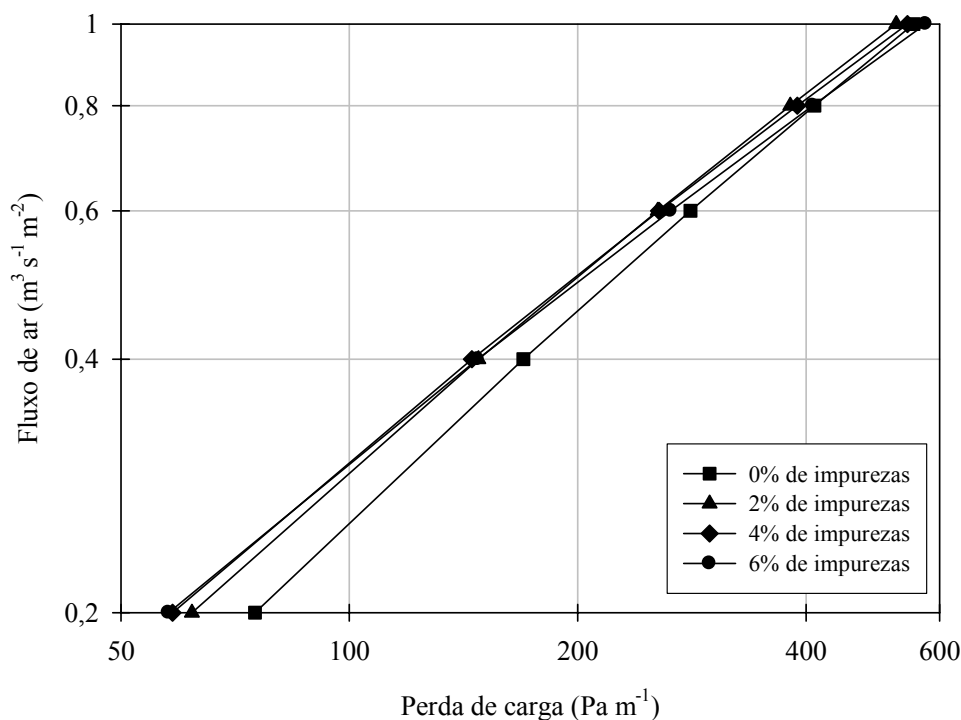


FIGURA 7. Valores médios da perda de carga (Pa m^{-1}) dos grãos de mamona em função da densidade de fluxo de ar ($\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) e de teores de impurezas grossas

Na Figura 7, observa-se que, para o intervalo de densidade de fluxo de ar utilizado neste trabalho, a inclusão do teor de impurezas grossas na camada de grãos de mamona reduziu a resistência ao fluxo de ar que passa pela camada. Esses resultados podem ser correlacionados, pelo aumento da porosidade na camada de grãos de mamona, com o acréscimo de impurezas grossas, conforme observado na Figura 6. Com a maior quantidade de espaços vazios, o ar pode fluir mais facilmente, reduzindo a perda de carga na camada. Esses resultados concordam com os encontrados por Guimarães (1998), que estudou o efeito de diferentes níveis e tamanhos de impurezas sobre a resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de feijão. Observa-se ainda, que o efeito do aumento da porcentagem de impurezas diminui com o aumento do fluxo de ar na camada de grãos de mamona.

No Quadro 4, são apresentados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados da perda de carga (Pa m^{-1}) dos grãos de mamona com teor de água de 6% b.s., em função da densidade do fluxo de ar ($\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) e diferentes teores de impurezas, bem como seus respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2), desvio-padrão da estimativa (SE) e erro médio relativo (P).

QUADRO 4. Estimativas dos parâmetros dos modelos de perda de carga para os grãos de mamona, para o produto com diferentes níveis de impurezas.

Modelos	Parâmetros	SE	P (%)	R ² (%)
Guimarães	a = 545,8346	8,16	7,49	98,92 ⁺⁺
	b = 1,4100			
	c = 5,2129			
Haque	a = 269,4999	7,72	6,44	99,03 ⁺⁺
	b = 280,2196			
	c = 4,4075			
Nimkar & Chattopadhyay modificado	a = 21.156,5664	6,12	5,43	99,40 ⁺⁺
	b = 280,2196 ^{**}			
	c = -1822,7762			
	d = -39,1061			
Giner & Denisenia	a = 142,2387	12,16	13,65	97,59 ⁺⁺
	b = 3,0907			

⁺⁺ Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F.

No Quadro 4, observa-se que, à exceção do modelo proposto por Giner e Denisenia (1996), todos os demais modelos ajustados apresentaram reduzidos valores do erro médio relativo (menor que 10%) e do desvio-padrão da estimativa, além de elevados valores do coeficiente de determinação, superiores a 98%. Dentre os modelos que se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, o modelo proposto por Nimkar e Chattopadhyay (2002), modificado pela inclusão do fator de variação teor de impurezas em substituição ao fator variação do teor de água, foi o que apresentou os menores valores do erro médio relativo e do desvio-padrão da estimativa, além do maior valor do coeficiente de determinação, dentre todos os demais. Dessa forma, o modelo de Nimkar e Chattopadhyay modificado foi o recomendado para avaliar a resistência ao fluxo de ar de camadas de grãos de mamona com diferentes níveis de impurezas grossas, apresentando-se da seguinte forma:

$$\Delta PL = 21.156,57 Q + 280,22 Q^2 - 1.822,78 Q I - 39,11 \rho_a Q \quad (11)$$

Na Figura 8, é apresentado o gráfico de correspondência entre os valores observados e os estimados pela Equação 11 para a perda de carga dos grãos de mamona com diferentes níveis de impurezas grossas. De acordo com essa figura, observa-se que a Equação 11 apresenta boa estimativa da perda de carga dos grãos de mamona em função da densidade do fluxo de ar e do teor de impurezas grossas.

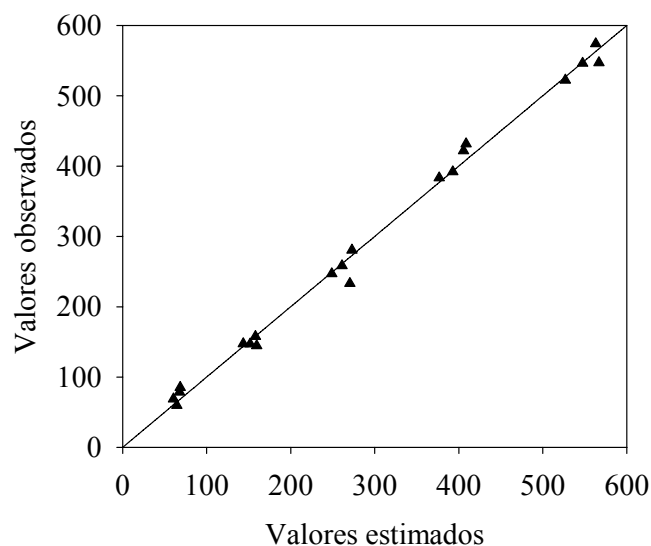


FIGURA 8. Correspondência entre os valores observados e estimados, pela Equação 11, da perda de carga dos grãos de mamona com diferentes níveis de impurezas grossas.

5.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e para a faixa de densidade de fluxo de ar utilizada neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) A pressão estática aumenta linearmente com o aumento da profundidade da camada de grãos de mamona. Além disso, para um mesmo valor de profundidade da camada, os valores da pressão estática se elevam com o aumento da densidade do fluxo de ar;

- 2) O aumento na densidade do fluxo de ar provoca aumento da perda de carga na coluna de grãos de mamona, sendo que o modelo proposto por Hukill e Ives foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os grãos de mamona isentas de impurezas;
- 3) O aumento do teor de impurezas grossas provoca redução na perda de carga na camada de grãos de mamona. O modelo de Nimkar e Chattopadhyay modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de perda de carga em função do nível de impurezas grossas.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO, A.D.L. **Gradiente de pressão estática em camadas de fruto de café (*Coffea arabica* L.) com diferentes teores de umidade**. Viçosa, 1994. 68p. (Tese de Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- AGULLO, J.O.; MARENIA, M.O. Airflow resistance of parchment Arabica coffee. **Biosystems Engineering**, v.91, p.149-156, 2005.
- AL-YAHYA, S.M., MOGHAZI, H.M.M. Static pressure drop through barley grain. **Canadian Agricultural Engineering**, v.40, p.213-217, 1998.
- ASAE STANDARDS 2002. American Society of Agricultural Engineers. **Standards engineering practices data**, St Joseph: Michigan, 2002. 1041p.
- BIAGGIONI, M.A.M.; PIZA, P.L.B.T.; FERREIRA, W.A. Queda de pressão estática por meio de uma coluna de noz de macadâmia. **Engenharia Agrícola**, v.25, p.499-507, 2005.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CHUNG, D.S.; MAGHIRANG, R.G.; KIM, Y.S.; KIM, M.S. Effects of moisture and fine material on static pressure drops in a bed of grain sorghum and rough rice. **Transactions of the ASAE**, v.44, p.331-336, 2001.
- CORRÊA, P.C.; GUIMARÃES, W.T.; AFONSO JÚNIOR, P.C. Efeito do nível e do tamanho de impurezas nas propriedades físicas da massa granular de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, p.97-100, 2001a.
- CORRÊA, P.C.; GUIMARÃES, W.T.; ANDRADE, E.T. Resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de feijão afetada pelo teor de impureza. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.26, p.53-59, 2001b.

- DAIRO, O.U.; AJIBOLA, O.O. Resistance to airflow of bulk sesame seed. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.58, p.99-105, 1994.
- FARMER, G.S.; BRUSEWITZ, G.H.; WHITNEY, R.W. Resistance to air flow of bluestem grass seed. **American Society of Agricultural Engineers**, Paper n.79-3538, 1979, 17p.
- GINER, S.A.; DENISIENIA, E. Pressure drop through wheat as affected by air velocity, moisture content and fines. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.63, p.73-86, 1996.
- GRAMA, S.N.; BERN, C.J.; HURBURGH Jr., C.R. Airflow resistance of mixtures of shelled corn and fines. **Transactions of the ASAE**, v.27, p.268-272, 1984.
- GUIMARÃES, W.T. **Efeito do nível e do tipo de impurezas na resistência ao fluxo de ar em camadas de grãos de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)**. Viçosa, 1998. 47p. (Tese de Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- HAQUE, E.G.; FOSTER, H.; CHUNG, D.S.; LAI, F.S. Static pressure drop across a bed of corn mixed with fines. **Transactions of the ASAE**, v.21, p.997-1000, 1978.
- HUKILL, W.V.; IVES, N.C. Radial airflow resistance of grains. **Agricultural Engineering**, v.35, P.332-335, 1955.
- HUNTER, A.J. Pressure difference across an aerated seed bulk for some commun duct and store cross-section. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.28, p.437-450, 1983.
- KHATCHATOURIAN, O.A.; SAVICKI, D.L. Mathematical modelling of Airflow in an aerated soya bean stored under non-uniform conditions. **Biosystems Engineering**, v.88, p.201-211, 2004.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**. p.513-518, 2005.
- MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.
- NALLADURAI, K.; ALAGUSUNDARAM, K.; GAYATHRI, P. Airflow resistance of paddy and its byproducts. **Biosystems Engineering**, v.83, p.67-75, 2002.
- NIMKAR, P.M.; CHATTOPADHYAY, P.K. Airflow resistance of greem gram. **Biosystems Engineering**, v.82, p.407-414, 2002.
- NIMKAR, P.M.; KHOBRAGADE, B.V. The resistance of packed beds of moth gram (*Vigna aconitifolius*) to airflow. **International Journal of Food Science and Technology**, v.41, p.488-497, 2006.
- PATTERSON, R.J.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; BIKERT, T.G. Static pressure air flow relationships in packed beds of granular biological materials such as grains. **Transactions of the ASAE**, v.14, p.172-174. 1971.

SACILIK, K. Resistance of bulk poppy seeds to airflow. **Biosystems Engineering**, v.89, p.435-443, 2004.

SANTOS, V.P.; DAMASCENO, G.S.; CORRÊA, P.C.; SINICIO, R. Estudo da resistência ao fluxo de ar em uma camada de canola iciola-41 (*Brassica napus* L. var. oleifera). **Revista Engenharia Agrícola**, v.18, p.101-10, 1999.

SHEDD, C.K. Resistance of grains and seeds to air flow. **Agricultural Engineering**, v.34, p.616-619, 1953.

SHEDD, C.K. Some new data on resistance of grains to airflow. **Agricultural Engineering**, v.32, p.493-495, 1951.

SILVA, D.J.P.; COUTO, S.M.; PEIXOTO, A.B.; SANTOS, A.E.O.; VIEIRA, S.M.J. Resistência de café em coco e despoldado ao fluxo de ar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, p.168-174, 2006.ç

TABAK, S.; ASKAROV, B.; RASHIDOV, U.; TABAK, I.; MANOR, G.; SHMULEVICH, I. Airflow trough granular beds packed with cottonseeds. **Biosystems Engineering**, v.88, p.163-173, 2004.

CAPÍTULO 6

QUALIDADE DOS GRÃOS E DO ÓLEO DE MAMONA DURANTE O ARMAZENAMENTO

6.1. INTRODUÇÃO

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma planta oleaginosa de relevante importância econômica e social. É uma cultura encontrada em várias regiões do Brasil, sendo produzida tradicionalmente em pequenas e médias propriedades, gerando emprego e renda em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicação na área industrial, além da perspectiva de potencial energético na produção de biodiesel, tornando-se um agronegócio bastante promissor.

Em muitas regiões do país, devido à capacidade de processamento e moagem do produto não ser suficientemente capaz de atender à atual demanda da cultura, a mamona é armazenada por períodos de tempo que podem atender à sua logística de produção e comercialização. Desta forma, informações a respeito do comportamento do produto frente às possíveis condições climáticas a ser encontradas durante o armazenamento, podem auxiliar na tomada de decisão frente ao armazenamento ou não do produto, baseado na relação custo-benefício decorrente de possíveis perdas de qualidade na estocagem.

A qualidade dos grãos é um importante parâmetro para comercialização e processamento, podendo afetar o valor do produto. Apesar de toda a tecnologia disponível à agricultura brasileira, as perdas qualitativas e quantitativas, originadas durante o processo de pós-colheita, ainda não são bem controladas e, durante o armazenamento, a massa de grãos é constantemente submetida a fatores externos. Esses fatores podem ser físicos, como temperatura e umidade; químicos, como fornecimento de oxigênio; e biológicos, como bactérias, fungos, insetos e roedores (Brooker et al., 1992).

Um manejo pós-colheita inadequado pode conduzir a uma rápida deterioração da qualidade de grãos e sementes. A atividade microbiana pode causar efeitos indesejáveis como descoloração dos grãos, contribuir para o aquecimento da massa armazenada e perdas de matéria seca por meio da utilização de carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de energia durante a respiração. Além disso, pode alterar a

digestibilidade, no caso de produtos alimentícios, produzindo voláteis e gerando mau cheiro no produto (Magan & Aldred, 2007).

Ainda durante o armazenamento, a perda de matéria seca dos grãos, associada à atividade respiratória do produto, pode estar relacionada à perda de qualidade. Segundo Popinigs (1985), a velocidade respiratória dos grãos é influenciada pelo teor de água, pela temperatura de armazenamento, permeabilidade das membranas, tensão de oxigênio, presença de fungos e de luz. Contudo, não foram encontrados relatos na literatura sobre a perda de matéria seca dos grãos de mamona, embora para outros produtos, estudos sobre o efeito da temperatura e umidade relativa do ar, do teor de água e de danos mecânicos sobre esta perda vêm sendo desenvolvidos desde a década de 60 (Saul & Steele, 1966; Steele et al., 1969; Ng et al., 1998; Wilcke et al., 2000; Alves et al., 2003; Alves et al., 2006).

Um dos primeiros sinais da deterioração em sementes, principalmente em função do período de armazenamento prolongado, está relacionado com a alteração ou perda da integridade das membranas celulares (Delouche & Baskin, 1973). Vários são os fatores que estão relacionados à permeabilidade das membranas, dentre os quais podem ser citados a idade da semente, suas condições fisiológica e física, condições de armazenamento e, notadamente, a incidência de danos mecânicos (Powell, 1986).

Com o aumento do grau de deterioração, diminui-se a capacidade de reorganização das membranas celulares, resultando no decréscimo da porcentagem de germinação e vigor das sementes (Lin, 1990). A velocidade de reorganização do sistema de membranas reflete o vigor da semente. A lixiviação eletrolítica dos constituintes celulares está inversamente associada ao vigor, com base em três fatores: reflete a perda da integridade das membranas, representa a conseqüente perda de compartimentalização dos constituintes celulares e constitui excelente substrato para o desenvolvimento de microorganismos, acelerando o processo de deterioração da semente (Woodstock, 1988).

O teste de condutividade elétrica, além do potencial de avaliação fisiológica do vigor de sementes, também vem sendo usado por diversos autores como índice de avaliação da qualidade tecnológica de grãos, principalmente durante o armazenamento e devido à danificação mecânica. (Goneli et al., 2007; Afonso Júnior et al., 2003; Andrade et al., 1999).

Em muitos casos, a qualidade do grão ou semente estará diretamente ligada à qualidade de seus subprodutos, como farinhas, óleos etc. Durante o armazenamento em diferentes temperaturas, Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja, encontrou uma

relação direta entre os parâmetros de avaliação qualitativa dos grãos e a qualidade do óleo bruto extraído destes mesmos grãos. O principal subproduto do processamento dos grãos de mamona e que pode ser afetado pelas condições inadequadas de armazenamento dos grãos é o seu óleo. A extração do óleo é feita a partir da semente completa (integral com a casca) ou descascada por meio de máquinas apropriadas. O método utilizado para extrair o óleo pode ser prensagem, a frio ou a quente, ou extração por solvente (Freire, 2001).

O óleo de mamona apresenta características químicas que o diferem dos demais óleos vegetais. A principal delas deve-se ao fato de possuir, em aproximadamente 90% de sua composição, o ácido ricinoléico, que é um ácido graxo pouco freqüente nos óleos vegetais e cuja fórmula molecular é (C₁₇H₃₂OHCOOH). O ácido ricinoléico é um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, a dupla ligação ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono. Estes grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos para a obtenção de diferentes produtos (Chierice & Claro Neto, 2001). O teor de óleo nos grãos situa-se entre 35% e 55%, sendo o padrão comercial adotado de 45% (Freire, 2001).

O uso de óleos vegetais em seus mais diversos fins depende, muitas vezes, de que sua qualidade esteja assegurada, existindo para este fim testes de avaliação química da qualidade do óleo. Os maiores problemas de qualidade dos óleos estão relacionados com sua rancificação, sendo esta hidrolítica ou oxidativa, referindo-se à presença de ácidos graxos livres e peróxidos, respectivamente. A ocorrência de ácidos graxos livres em óleos e gorduras é resultado da reação de hidrólise dos triglicerídeos. Um alto teor de ácidos graxos livres em óleos não só causa aumento das perdas na neutralização (uma das etapas do refino de óleos), como também é um indicador de sua baixa qualidade, do manuseio e armazenamento impróprios ou de uma extração em condições não ideais. A causa mais comum da rancificação é a reação de oxidação. O primeiro produto formado pela oxidação de um óleo ou gordura é um peróxido (Araújo, 2004; O'Brien, 2004).

A oxidação dos lipídeos é uma das maiores causas da deterioração de óleos e gorduras, e os hidroperóxidos, formados a partir da reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, são os produtos primários desta reação. Os hidroperóxidos não apresentam sabor nem odor, porém, são rapidamente decompostos, mesmo à temperatura ambiente, em aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, furanos e

lactonas, ocasionando sabor e odor desagradáveis nos óleos e gorduras. Um dos métodos utilizados para determinar o grau de oxidação em óleos e gorduras é a determinação do índice de peróxido. O índice de peróxido é uma medida de oxidação ou ranço em sua fase inicial e mede a concentração de substâncias (em termos de miliequivalentes de peróxidos por mil grama de amostra), que oxida iodeto de potássio a iodo e é amplamente usado na determinação da qualidade de óleos e gorduras (O'Brien, 2004).

Os cereais e derivados armazenados em condições inadequadas estão sujeitos à rancificação hidrolítica, e o resultado da hidrólise é manifestado pelo aumento da acidez, aumento da sensibilidade dos ácidos graxos à oxidação e pela alteração das propriedades funcionais (Araújo, 2004). Segundo Ogunniyi (2006), em relação a outros óleos vegetais, o óleo de mamona apresenta boa vida útil, não apresentando rancificação hidrolítica, exceto se submetido ao calor excessivo.

Um dos resultados da hidrólise dos triglicerídeos em grãos de cereais ou oleaginosas é o aumento dos ácidos graxos livres. O percentual de ácidos graxos livres é utilizado como indicador de qualidade durante o processamento de óleos e gorduras. O óleo bruto extraído de grãos pode apresentar alto percentual de ácidos graxos livres devido aos danos qualitativos ocorridos no campo ou durante o armazenamento (O'Brien, 2004). Este parâmetro é monitorado durante todo o processamento de óleos e gorduras, uma vez que identifica problemas potenciais para os quais podem ser iniciadas ações corretivas.

O percentual de acidez ou a porcentagem de ácidos graxos livres do óleo pode ser utilizado como parâmetro de comercialização do óleo de mamona. Segundo Santos et al. (2001), o óleo de mamona pode ser classificado comercialmente, em três tipos:

Óleo medicinal: também denominado extrapole, por ser praticamente incolor, isento de acidez e de impurezas, e brilhante;

Óleo industrial n° 1: tipo comercial ou standard, límpido, brilhante, com no máximo 1% de acidez e de 0,5% de impurezas e umidade, de coloração amarelo-clara;

Óleo industrial n° 3: tipo comercial, não deve possuir acidez maior que 3% e impureza maior que 1%, com cor variando de amarelo-escuro ao marrom-escuro e verde-escuro.

Devido à importância que a cultura da mamona vem apresentando nos últimos anos, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura durante o período de armazenamento sobre a qualidade dos grãos e do óleo de mamona.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Propriedades Físicas e Qualidade de Produtos Agrícolas pertencente ao Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem (CENTREINAR), localizado na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

Foram utilizados grãos de mamona da variedade Guarani, provenientes de plantações comerciais da cidade de Várzea da Palma, Minas Gerais. Os frutos foram colhidos na parte mediana do primeiro cacho das plantas. Ainda no campo, os frutos eram homogeneizados e então colocados em sacos de polipropileno de baixa densidade, para serem imediatamente transportados até Viçosa, MG, onde foram feitas as análises posteriores. Após serem colhidos com um teor de água de aproximadamente 11% b.s., os frutos foram debulhados em uma máquina de debulha adaptada à cultura da mamona. Após a debulha, os grãos foram peneirados para que pudessem ser retiradas as impurezas e matérias estranhas da massa. O teor de água dos grãos, após a colheita e processamento, encontrava-se em torno de 6,1% b.u.

Os tratamentos foram compostos por grãos de mamona acondicionados em sacos de juta e armazenados em câmaras do tipo B.O.D., nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C por um período de seis meses, sendo as análises qualitativas dos grãos e do óleo de mamona avaliadas no início do experimento e cada 45 dias subseqüentes.

6.2.1. Avaliação da qualidade dos grãos ao longo do período de armazenamento

As determinações de teor de água dos grãos de mamona foram feitas empregando-se o método da estufa, a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas, em duas repetições (Brasil, 1992). Foram retiradas, aleatoriamente em cada período de armazenamento estudado, duas repetições de cada tratamento, utilizadas para a determinação do teor de água.

Para avaliação da perda de matéria seca dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas, cinco repetições de 100 g de grãos por tratamento foram utilizadas. Os grãos foram colocados no interior de embalagens confeccionadas com material perfurado (tecido de organza), impermeável à água. As cinco embalagens, devidamente lacradas, foram colocadas aleatoriamente no interior da massa de grãos dentro da B.O.D., sendo sua massa determinada no início do experimento e a cada 45 dias, durante as avaliações qualitativas dos grãos. De posse do

teor de água dos grãos e da massa do produto durante o armazenamento, a porcentagem de perda de matéria seca pôde ser calculada.

A porcentagem de perda de matéria seca foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$PMS = \frac{\frac{m_{(i)}}{(1+U_i^*)} - \frac{m_{(\theta)}}{(1+U_\theta^*)}}{\frac{m_{(i)}}{(1+U_i^*)}} 100 \quad (1)$$

em que:

PMS: Porcentagem de perda de matéria seca, %;

$m_{(i)}$: massa da amostra inicial, em g;

$m_{(\theta)}$: massa da amostra no tempo θ , em g.

U_i^* : teor de água inicial dos grãos, decimal b.s.; e

U_θ^* : teor de água dos grãos no tempo θ , decimal b.s.

A deterioração dos grãos de mamona foi avaliada pelo nível de extravasamento de solutos celulares em solução, por meio da condutividade elétrica. O teste de condutividade elétrica foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Vieira e Krzyzanowski (1999). Foram pesadas quatro subamostras de 50 grãos de cada tratamento e colocadas em copos de plástico com 75 mL de água deionizada e mantidos em uma câmara do tipo BOD com temperatura constante de 25 °C, durante 24 h. Depois desse período, procedeu-se à leitura da condutividade elétrica da solução de embebição por meio de condutímetro portátil da marca Digimed, modelo DM3, sendo os resultados expressos em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{ g}^{-1}$ de grãos.

O acompanhamento da cor dos grãos de mamona foi realizado pela leitura direta de reflectância das coordenadas do sistema “L” (luminosidade), “a” (tonalidades verde - vermelha) e “b” (tonalidades azul - amarela), em colorímetro tristímulo (iluminante 10°/D65), empregando-se o sistema Hunter de cor (Figura 1). Para cada amostra, foi utilizada a média de três determinações para avaliação da cor do produto analisado.



FIGURA 1. Representação do sólido de Hunter.

Utilizando-se os valores das coordenadas “L”, “a” e “b”, foram calculadas a diferença total de cor (Equação 2) e o cromático que define a intensidade e pureza de uma cor (Equação 3).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

$$C_r = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

Sendo,

$$\Delta L = L(t) - L(t_0) \quad (4)$$

$$\Delta a = a(t) - a(t_0) \quad (5)$$

$$\Delta b = b(t) - b(t_0) \quad (6)$$

em que:

ΔE : diferença de cor;

C_r : cromático;

t: período de armazenamento, dia; e

t_0 = período inicial.

6.2.2. Avaliação da qualidade do óleo bruto extraído dos grãos de mamona ao longo do período de armazenamento

Para a avaliação da qualidade do óleo bruto extraído dos grãos de mamona, extraiu-se o óleo dos grãos de mamona segundo a metodologia oficial da American Oil Chemist's Society - AOCS (1993), método Ac 3-44.

A determinação do índice de peróxidos do óleo extraído dos grãos de mamona foi realizada conforme metodologia oficial AOCS (1993), Método Cd 8-53. O índice de peróxidos (meq de peróxidos / kg de amostra) foi calculado pela seguinte expressão:

$$IP = \frac{V_g N 1000}{m} \quad (7)$$

em que:

IP: índice de peróxidos, meq (kg de amostra)⁻¹;

V_g: volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação da amostra, ml;

N: normalidade da solução de Na₂S₂O₃; e

m: massa da amostra, g.

A determinação do teor de ácidos graxos livres do óleo extraído dos grãos de mamona foi realizada conforme metodologia oficial AOCS (1993), Método Ca 5a-40. O teor de ácidos graxos livres foi calculado pela seguinte equação:

$$AGL = \frac{C V_g N}{m} \quad (8)$$

em que,

AGL: teor de ácidos graxos livres, %;

C: massa molar do ácido predominante;

V_g: volume da solução padronizada de NaOH, ml;

N: normalidade da solução de NaOH.

Para a mamona, o ácido graxo predominante é o ricinoléico, cuja massa molar é igual a 298 g mol⁻¹.

6.2.3. Análise estatística

O experimento de avaliação da qualidade dos grãos e do óleo de mamona durante o armazenamento foi montado segundo o esquema em parcela subdividida, tendo nas parcelas as temperaturas de armazenamento e nas subparcelas o tempo de armazenamento, no delineamento inteiramente casualizado com determinado número de repetições (de acordo com o teste empregado), sendo os dados analisados por meio de análise de variância e regressão. Os modelos foram escolhidos baseados na significância da equação, pelo teste F ao nível de 5% de significância, no coeficiente de determinação (R^2), na falta de ajuste e no fenômeno biológico em estudo.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Qualidade dos grãos ao longo do armazenamento

No Quadro 1, são apresentados os valores médios do teor de água dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

QUADRO 1. Valores médios do teor de água (% b.u.) dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

Período de armazenamento (dias)	Temperatura (°C)		
	15	25	35
0	6,14	6,14	6,14
45	8,21	6,74	4,49
90	8,23	6,40	4,90
135	7,40	6,41	4,90
180	7,83	6,34	4,90

Observa-se no Quadro 1 que em todas as temperaturas ocorreram variações no teor de água do produto ao longo do armazenamento. Essas variações se devem à higroscopicidade do produto, que tende a entrar em equilíbrio com as condições de temperatura e umidade relativa do ar durante o armazenamento. As condições médias de armazenamento no interior das câmaras em que os grãos foram armazenados foram, respectivamente, para temperatura e umidade relativa, de 15°C e 75 ± 3%; 25°C e 62 ± 3%; e 35°C e 40 ± 3%. Assim, como o teor de água inicial foi, para todas as condições, de 6,14% b.u., os grãos sofreram as maiores variações em seu teor de água nas

temperaturas de 15 e 35°C, quando houve aumento e redução nos seus teores de água, respectivamente.

No Quadro 1, observa-se também que, em todas as temperaturas de armazenamento, os grãos de mamona apresentaram reduzidos valores de teor de água, não permitindo a ocorrência de fungos e microorganismos na massa armazenada durante o período de armazenamento. Isso provavelmente ocorreu devido ao elevado teor de óleo dos grãos, que confere a este tipo de produto menores teores de água de equilíbrio, com as condições de temperatura e umidade relativa do ar, em comparação com cereais, com elevado conteúdo de amido em sua constituição. Assim, a temperatura de armazenagem provavelmente se constituiu no maior foco de deterioração dos grãos de mamona durante o armazenamento.

Na Figura 2, são apresentados os valores médios da perda de matéria seca (%) dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

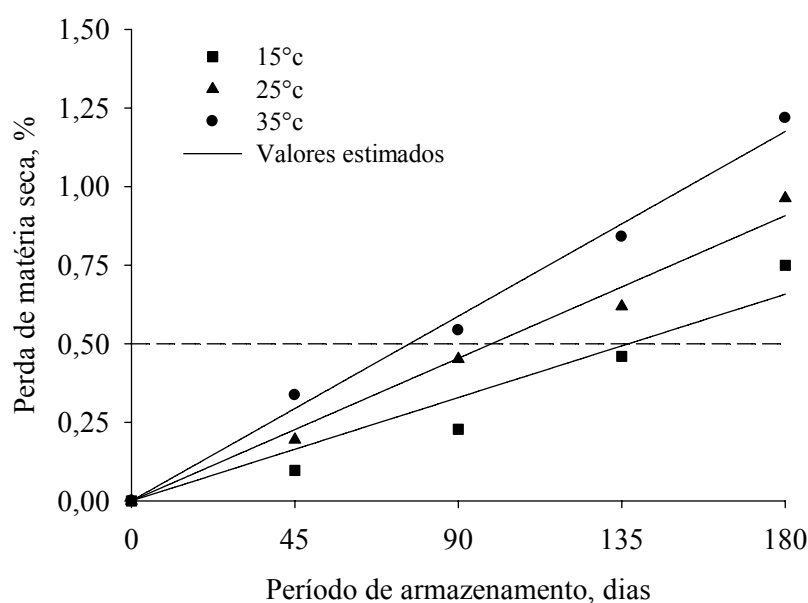


FIGURA 2. Valores médios da perda de matéria seca dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

De acordo com a Figura 2, observa-se que durante o armazenamento, para todos os tratamentos, os grãos de mamona sofreram perdas de matéria seca e que estas perdas foram mais pronunciadas à medida que se elevou a temperatura de armazenamento. Dessa forma, de acordo com os resultados encontrados e considerando-se fixo um determinado nível de perda de matéria seca, como por exemplo 0,5%, conforme destacado na Figura 2, o tempo para os grãos de mamona apresentarem este

nível de perda de matéria seca foi 111, 104 e 74 dias, respectivamente, para os grãos armazenados nas temperaturas de 15, 25 e 35°C. Resultados semelhantes foram encontrados por Sorour e Uchino (2004), trabalhando com o efeito de diferentes teores de água e temperaturas na perda de matéria seca de grãos de soja. A perda de matéria seca está diretamente ligada à respiração do produto. Dessa forma, para maiores temperaturas de armazenamento, normalmente há um aumento da taxa de respiração do produto e, por conseguinte, maior perda de matéria seca.

Segundo Fleurat-Lessard (2002), os dois principais fatores que afetam a taxa de produção de CO₂ (ou consumo de O₂ em condições normais aeróbicas) são temperatura e atividade de água do grão. Com o aumento da deterioração do produto devido ao aumento da temperatura de armazenagem e, conseqüentemente, maior perda de matéria seca, é de se esperar que a integridade e a organização das membranas celulares dos grãos também tenham sofrido efeito da elevação da temperatura.

Na Figura 3, são apresentados os valores da condutividade elétrica dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

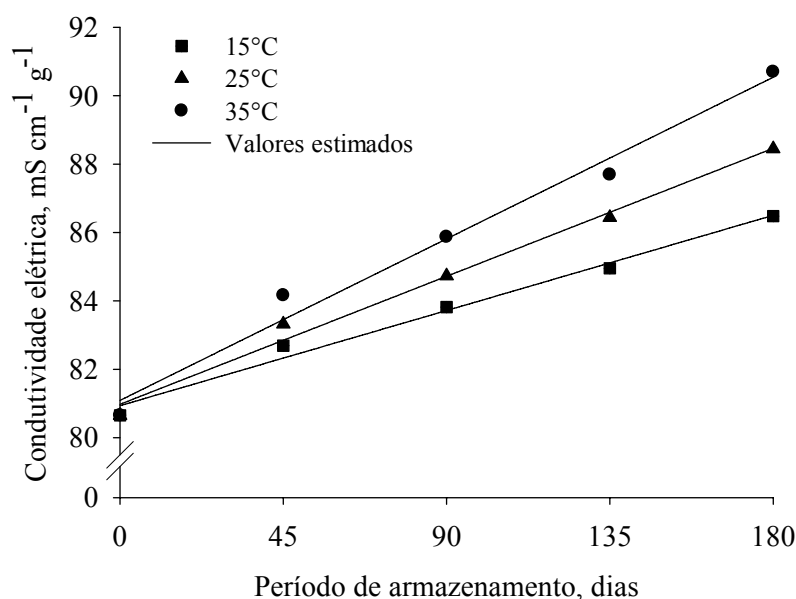


FIGURA 3. Valores médios da condutividade elétrica dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

Conforme pode ser observado na Figura 3, ocorreu aumento dos valores de condutividade elétrica dos grãos de mamona com o aumento do tempo de armazenamento. Além disso, assim como observado para a perda de matéria seca, os maiores valores de condutividade elétrica foram observados para os grãos armazenados

na temperatura de 35°C. Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja armazenados com diferentes teores de água em diferentes temperaturas, também encontrou que o aumento do tempo e da temperatura de armazenagem provocou aumento da condutividade elétrica da solução contendo os grãos, principalmente aqueles com elevados teores de água.

No teste de condutividade elétrica, a qualidade de uma semente é avaliada indiretamente por meio da determinação da quantidade de lixiviados na solução de embebição do produto, servindo como indicativo do nível de danificação e integridade do tegumento. Os menores valores de condutividade, correspondentes à menor liberação de lixiviados, indicam alto potencial fisiológico (maior vigor), revelando menor intensidade de desorganização das membranas das células (Vieira & Krzyzanowski, 1999). Dessa forma, verifica-se que o teste de condutividade elétrica foi eficaz em diferenciar os grãos de mamona em função de sua maior ou menor deterioração durante o armazenamento em função de uma maior ou menor temperatura. Krishnan et al. (2004), estudando as características termodinâmicas da soja durante o armazenamento sob condições de envelhecimento acelerado, também verificaram maiores valores de condutividade elétrica à medida que se utilizavam temperaturas mais elevadas ao longo do período de armazenamento.

No Quadro 2, são apresentados os modelos ajustados aos dados observados da perda de matéria seca e condutividade elétrica da solução contendo os grãos de mamona, em função do tempo de armazenamento e para diferentes temperaturas. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as variáveis qualitativas dos grãos de mamona, apresentando significância satisfatória das regressões e elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), superiores a 93%.

QUADRO 2. Equações de regressão ajustadas aos valores de perda de matéria seca (PMS) e condutividade elétrica (CE) em função do período de armazenamento (TA) para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Equação de regressão	R ² (%)
<i>Perda de matéria seca</i>		
15	PMS = 0,0037 TA	93,33 ⁺⁺
25	PMS = 0,0050 TA	98,58 ⁺⁺
35	PMS = 0,0065 TA	99,15 ⁺⁺
<i>Condutividade elétrica</i>		
15	CE = 80,9347 + 0,0309 TA	98,31 ⁺⁺
25	CE = 80,9746 + 0,0416 TA	98,67 ⁺⁺
35	CE = 81,0882 + 0,0525 TA	97,75 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

Nas Figuras 4, 5 e 6, são apresentados, respectivamente, os valores médios das coordenadas “L”, “a” e “b” dos grãos de mamona durante o período de armazenamento em diferentes temperaturas.

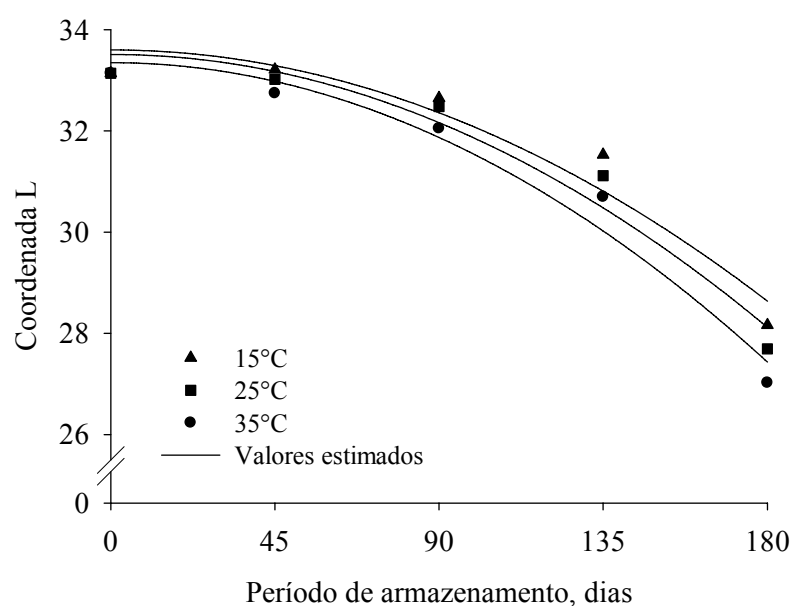


FIGURA 4. Valores médios da coordenada “L” dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

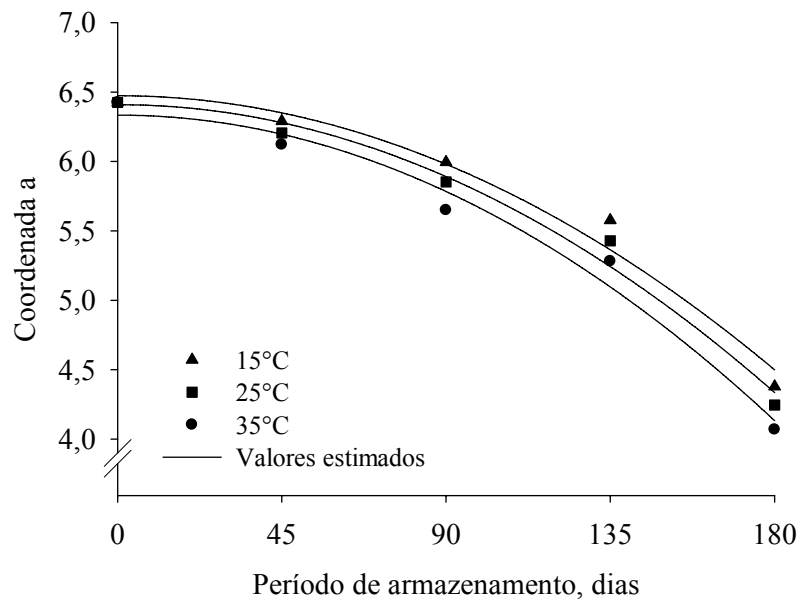


FIGURA 5. Valores médios da coordenada “a” dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

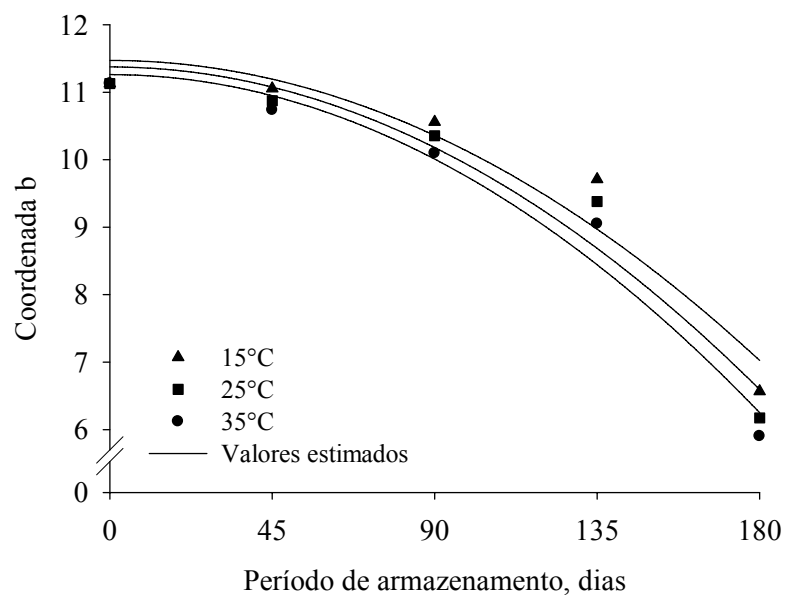


FIGURA 6. Valores médios da coordenada “b” dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

Nas Figuras 4, 5 e 6, pode-se observar que ocorreu redução de todas as variáveis analisadas para a avaliação de cor dos grãos de mamona durante o armazenamento. Além disso, observa-se também que à medida que se elevou a temperatura durante o armazenamento, maiores foram as reduções nos valores das coordenadas “L”, “a” e “b”, indicativas da coloração do produto.

No sistema de coordenadas de Hunter, o termo “L” (luminosidade) está relacionado à grandeza Y do sistema CIE e ao valor do sistema Munsell. Os valores da coordenada “L” variam do cem (100) ao zero (0), de acordo com as tonalidades branca e preta, respectivamente. O termo “a” refere-se à tonalidade vermelha, se positivo, ou verde, se negativo, e está relacionada às coordenadas X e Y do sistema CIE. O termo “b” é mensurável em relação às tonalidades, amarela, se positivo, e azul, se negativo, sendo função das coordenadas Z e Y no sistema CIE. Dessa forma, de acordo com os resultados encontrados, pode-se observar que os grãos de mamona sofreram escurecimento do seu tegumento ao longo do período de armazenamento, sendo este escurecimento mais pronunciado à medida que se elevou a temperatura de armazenagem. Resultados semelhantes foram obtidos por Hou e Chang (2004), avaliando alterações na coloração e composição química da soja em diferentes condições de armazenamento. Estes autores observaram escurecimento dos grãos de soja somente quando armazenados em condições mais adversas, de 30 °C e 84% de umidade relativa. A variação na coloração, para Liu (1997), caracteriza o envelhecimento em grãos, estando associada a outras alterações qualitativas, tais como, redução do percentual de germinação.

Na Figura 7, são apresentados os valores do índice cromático croma (C_r) dos grãos de mamona durante o armazenamento para diferentes temperaturas.

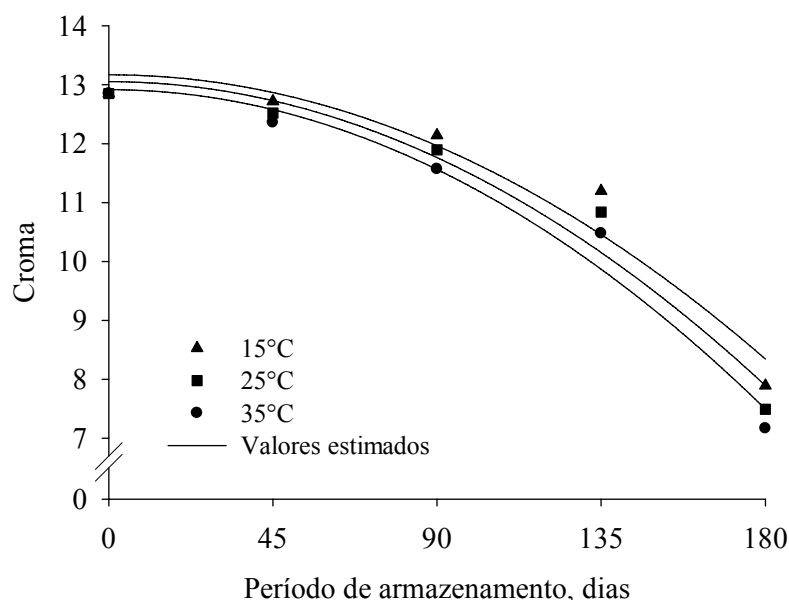


FIGURA 7. Valores médios do índice croma dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

De acordo com o mostrado na Figura 7, observa-se que ocorreu redução dos valores do índice cromático croma durante o armazenamento. Assim como as coordenadas “L”, “a” e “b”, verifica-se também para o croma que esta redução foi mais intensa à medida que se elevou a temperatura durante o armazenamento. Esses resultados concordam com os encontrados por Alencar (2006), trabalhando com o armazenamento de grãos de soja em diferentes temperaturas e teores de água. De acordo com McGuire (1992), o parâmetro croma representa a intensidade ou saturação de cor, sendo calculado a partir dos valores de “a” e “b” (Equação 3). A saturação é a qualidade que identifica a cor, indicando a proporção em que está misturada com o preto, branco ou cinza. Dessa forma, verifica-se que os valores encontrados para a saturação de cor ou croma confirmam o escurecimento apresentado pelos grãos de mamona com o tempo de armazenamento, escurecimento este mais intenso com o aumento da temperatura de armazenagem.

Na Figura 8, estão os valores da diferença de cor apresentados pelos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

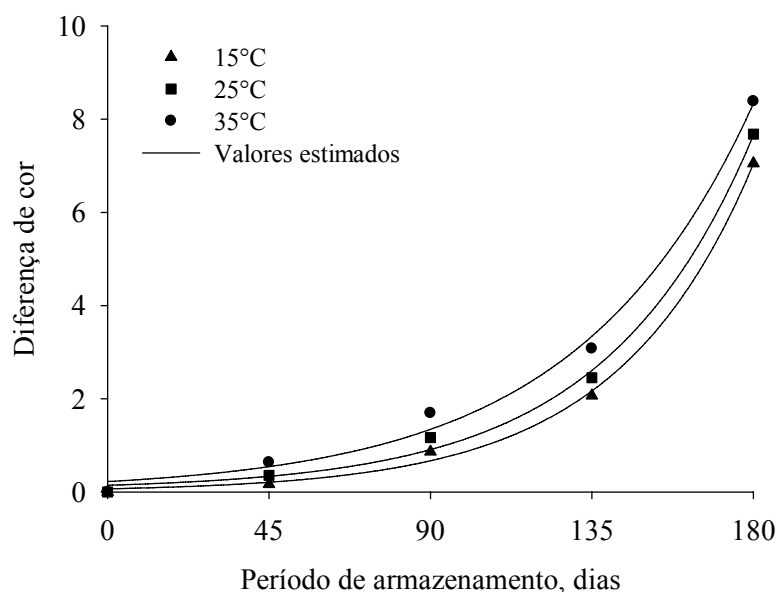


FIGURA 8. Valores médios da diferença de cor dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

Conforme pode ser observado na Figura 8, ocorreram variações na cor dos grãos de mamona durante o armazenamento, que resultou no aumento da diferença de cor ao longo do período de armazenamento, sendo estas diferenças mais intensas com o aumento da temperatura de armazenagem. Resultados semelhantes foram encontrados

por Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas. De acordo com vários pesquisadores, a variação na coloração pode estar associada à redução da qualidade do produto (Alencar, 2006; Afonso Júnior & Corrêa, 2003; Vilela et al., 2000). Infere-se, com isso, a necessidade de maiores cuidados durante o armazenamento do produto com relação aos possíveis fatores responsáveis pela alteração da cor dos grãos de mamona.

No Quadro 3, são apresentados os modelos ajustados aos dados observados das variáveis relativas à cor dos grãos de mamona, em função do tempo de armazenamento e para diferentes temperaturas.

QUADRO 3. Equações ajustadas aos valores das coordenadas “L”, “a” e “b”, e dos valores de croma (C_r) e diferença de cor (ΔE) em função do período de armazenamento (TA) para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Equação de regressão	R ² (%)
<i>Coordenada “L”</i>		
15	$L = 33,6004 - 1,53 \times 10^{-4} TA^2$	92,17 ⁺⁺
25	$L = 33,5116 - 1,66 \times 10^{-4} TA^2$	94,51 ⁺⁺
35	$L = 33,3500 - 1,83 \times 10^{-4} TA^2$	95,88 ⁺⁺
<i>Coordenada “a”</i>		
15	$a = 6,4733 - 6,09 \times 10^{-5} TA^2$	96,75 ⁺⁺
25	$a = 6,4088 - 6,40 \times 10^{-5} TA^2$	97,76 ⁺⁺
35	$L = 6,3336 - 6,79 \times 10^{-5} TA^2$	97,91 ⁺⁺
<i>Coordenada “b”</i>		
15	$b = 11,4711 - 1,37 \times 10^{-4} TA^2$	91,34 ⁺⁺
25	$b = 11,3743 - 1,48 \times 10^{-4} TA^2$	93,54 ⁺⁺
35	$b = 11,26,05 - 1,55 \times 10^{-4} TA^2$	95,76 ⁺⁺
<i>Croma</i>		
15	$C_r = 13,1687 - 1,49 \times 10^{-4} TA^2$	92,74 ⁺⁺
25	$C_r = 13,0517 - 1,59 \times 10^{-4} TA^2$	94,78 ⁺⁺
35	$C_r = 12,9158 - 1,67 \times 10^{-4} TA^2$	96,53 ⁺⁺
<i>Diferença de cor</i>		
15	$\Delta E = 0,0049 + 0,0630 \exp(0,0262 TA)$	99,68 ⁺⁺
25	$\Delta E = 0,0464 + 0,0979 \exp(0,0242 TA)$	99,42 ⁺⁺
35	$\Delta E = 0,0100 + 0,2139 \exp(0,0203 TA)$	98,88 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

Os modelos mostraram-se adequados em estimar as variáveis qualitativas da cor dos grãos de mamona, apresentando significância satisfatória das regressões, pelo teste F, e elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), que foram superiores a 91%.

6.3.2. Qualidade do óleo extraído dos grãos de mamona durante o armazenamento

Na Figura 9, são apresentados os valores do índice de peróxidos (meq kg^{-1}) do óleo bruto extraído dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

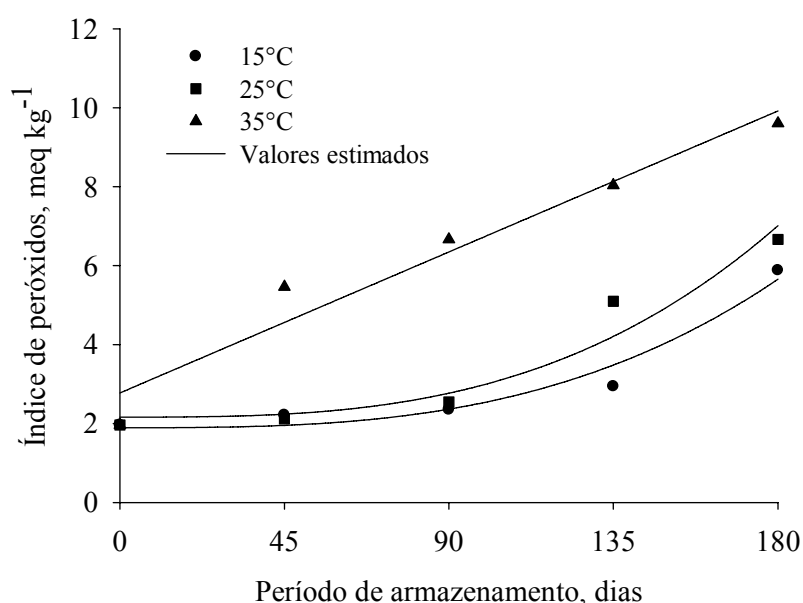


FIGURA 9. Valores médios do índice de peróxido do óleo bruto extraído dos grãos de mamona armazenadas em diferentes temperaturas

Na Figura 9, observa-se que houve aumento dos valores do índice de peróxido do óleo bruto extraído dos grãos de mamona com o aumento do tempo de armazenamento. Além disso, observa-se que o aumento no índice de peróxidos foi mais acentuado com a elevação da temperatura de armazenagem, fato este que também foi observado por Narayan et al. (1988), trabalhando com grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e umidades relativas.

De acordo com Araújo (2004), a causa mais comum da rancificação é a reação de oxidação, sendo o peróxido o primeiro produto formado pela oxidação de um óleo ou gordura. O índice de peróxido é, segundo O'Brien (2004), uma das análises mais utilizadas para caracterizar óleos e gorduras, sendo que produtos que apresentam

valores de índice de peróxido compreendidos entre 1 e 5 meq kg⁻¹ são classificados como de baixo estado de oxidação; os que apresentam valores entre 5 e 10 meq kg⁻¹ são caracterizados por estado de oxidação moderado; e os que apresentam valores compreendidos entre 10 e 20 meq kg⁻¹ são classificados como em alto estado de oxidação.

Desta forma, segundo a classificação proposta por O'Brien (2004), observa-se na Figura 9 que, para os grãos armazenados na temperatura de 15°C até 135 dias de armazenamento, o óleo da mamona pode ser considerado como de baixo estado de oxidação. Com 180 dias de armazenamento, o óleo de mamona armazenado a 15°C apresentou valores do índice de peróxidos de 5,84 meq kg⁻¹, enquadrando-se como de estado de oxidação moderado. Para os grãos armazenados a 25°C, o óleo de mamona pode ser classificado como de baixo estado de oxidação até 90 dias de armazenamento, sendo que, a partir deste ponto, passa a ser classificado como de estado de oxidação moderado, com índices de peróxidos de 5,10 e 6,66 meq kg⁻¹, respectivamente, para 135 e 180 dias de armazenamento. Para os grãos armazenados a 35°C, à exceção do início do armazenamento, em todos os outros períodos o óleo de mamona só poderia ser classificado como de estado de oxidação moderado, apresentando valores de índice de peróxidos de 5,46; 6,66; 8,04; e 9,60 meq kg⁻¹, respectivamente, para 45, 90, 135 e 180 dias de armazenamento.

Esses resultados evidenciam o efeito da temperatura sobre a perda de qualidade do óleo bruto extraído dos grãos de mamona à medida que se eleva a temperatura de armazenagem, avaliados pelo índice de peróxidos. Estes resultados são coincidentes com os encontrados por Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja, armazenados em diferentes temperaturas e teores de água. Segundo este autor, além de afetar a qualidade do óleo, o processo de oxidação também é responsável pela deterioração dos grãos, fato que pode ser observado nos índices de qualidade anteriormente avaliados no presente trabalho para os grãos de mamona em função do tempo e da temperatura de armazenagem.

Na Figura 10, são apresentados os valores de ácidos graxos livres, expressos em % de ácido ricinoléico, do óleo bruto extraído dos grãos de mamona durante o armazenamento em diferentes temperaturas.

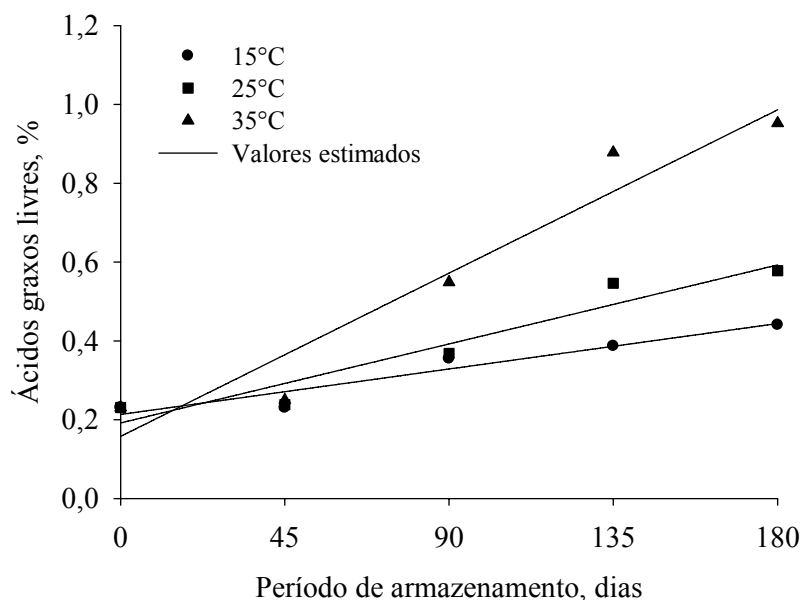


FIGURA 10. Valores médios da porcentagem de ácidos graxos livres do óleo bruto extraído dos grãos de mamona armazenados em diferentes temperaturas.

Na Figura 10, observa-se que houve aumento dos valores da porcentagem de ácidos graxos livres do óleo bruto extraído dos grãos de mamona com o aumento do tempo de armazenamento. Além disso, observa-se que o aumento da porcentagem de ácidos graxos livres foi mais acentuado com a elevação da temperatura de armazenagem, concordando com os resultados encontrados por Alencar (2006), trabalhando com grãos de soja armazenados em diferentes temperaturas e com diferentes teores de água.

O percentual de ácidos graxos livres tem sido proposto como um índice sensível da qualidade de grãos e sementes, uma vez que está associado à rancificação hidrolítica (Napoleão, 1997). Segundo Araújo (2004), produtos armazenados em condições inadequadas estão sujeitos à rancificação hidrolítica, sendo o resultado da hidrólise manifestado pelo aumento da acidez, aumento da sensibilidade dos ácidos graxos à oxidação e pela alteração das propriedades funcionais. De acordo com O'Brien (2004), a rancificação hidrolítica resulta em liberação de ácidos graxos livres do triacilglicerol, podendo afetar o sabor, odor e outras características do óleo. Esse autor afirma que óleos de origem vegetal podem apresentar valores de ácidos graxos livres relativamente altos, caso os grãos ou sementes apresentem danos procedentes do campo ou de práticas incorretas de armazenagem, sendo que altos valores de ácidos graxos livres podem ocasionar perdas excessivas no refino.

Para a comercialização do óleo de mamona, a porcentagem de acidez é um dos principais parâmetros avaliados, uma vez que, quanto maior for a acidez do óleo, maiores serão os gastos para neutralizar este óleo durante o refino para uso industrial. Segundo Santos et al (2001), o óleo de mamona pode ser classificado, comercialmente, como *Medicinal* (isento de acidez), *Industrial n°1* (máximo de 1% de acidez) e *Industrial n°3* (máximo de 3% de acidez). Dessa forma, pode-se observar que o óleo de mamona, para todas as condições de tempo e temperatura estudados neste trabalho, pode ser classificado como óleo industrial n°1.

Uma outra forma de expressar a acidez do óleo de mamona é o chamado índice de acidez. O índice de acidez é definido como a quantidade em mg de KOH necessária para neutralizar 1 grama de amostra. Para a conversão de teor de ácidos graxos livres para índice de acidez, basta multiplicar por 1,99 (O'Brien, 2004). De acordo com Weiss (1983), o padrão internacional de comercialização do óleo de mamona, de acordo com o índice de acidez, é de 3-4 mg de KOH por grama de óleo. Dessa forma, valores inferiores a esta faixa encontram-se dentro do padrão comercial internacional. Com base nos resultados encontrados no presente estudo, verifica-se que independentemente do tratamento de tempo de e temperatura utilizados para o armazenamento dos grãos de mamona, o óleo bruto extraído de seus grãos atendem ao padrão internacional de comercialização, ou seja, apresentaram valores inferiores a 3 mg de KOH por grama de óleo. Esses resultados comprovam a elevada qualidade do óleo de mamona, concordando com o que foi enunciado por Ogunniyi (2006). Segundo esse autor, à exceção de quando é submetido a elevadas condições de temperatura, o óleo de mamona apresenta boa vida útil, não apresentando rancificação hidrolítica, em comparação com outros óleos vegetais.

No Quadro 4, são apresentados os modelos ajustados aos dados observados do índice de peróxidos e da porcentagem de ácidos graxos livres do óleo bruto extraídos dos grãos de mamona, em função do tempo de armazenamento e para diferentes temperaturas. Os modelos mostraram-se adequados para estimar as variáveis qualitativas do óleo bruto extraído dos grãos de mamona, apresentando significância satisfatória das regressões e elevados valores do coeficiente de determinação (R^2), superiores a 90%.

QUADRO 4. Equações de regressão ajustadas aos valores do índice de peróxidos (IP) e da porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) do óleo bruto extraído dos grãos de mamona em função do período de armazenamento (TA) para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Equação de regressão	R ² (%)
<i>Índice de peróxidos</i>		
15	$IP = 1,8946 - 6,45 \times 10^{-7} TA^3$	94,67 ⁺⁺
25	$IP = 2,1628 - 8,31 \times 10^{-7} TA^3$	92,32 ⁺⁺
35	$IP = 2,7749 + 0,0397 TA$	93,32 ⁺⁺
<i>Ácidos graxos livres</i>		
15	$AGL = 0,2134 + 0,0013 TA$	90,09 ⁺⁺
25	$AGL = 0,1918 + 0,0022 TA$	90,04 ⁺⁺
35	$AGL = 0,1576 + 0,0046 TA$	91,25 ⁺⁺

⁺⁺ Significativo a 1% de significância, pelo teste F.

6.4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) Os grãos de mamona sofreram perda de matéria seca durante o armazenamento, sendo que estas perdas foram mais pronunciadas à medida que se elevou a temperatura de armazenamento;
- 2) Houve aumento dos valores de condutividade elétrica dos grãos de mamona com o aumento do período de armazenamento, sendo que os maiores valores foram observados para a maior temperatura de armazenamento (35°C);
- 3) Durante o armazenamento ocorreu redução de todas as variáveis analisadas para a avaliação de cor dos grãos de mamona. Além disso, observou-se também que à medida que se elevou a temperatura durante o armazenamento, maiores foram as reduções nos valores das coordenadas “L”, “a” e “b”;

- 4) Houve redução dos valores do parâmetro croma, que representa a intensidade ou saturação de cor, durante o armazenamento, sendo que esta redução foi mais intensa à medida que se elevou a temperatura durante o armazenamento;
- 5) Durante o armazenamento ocorreu aumento da diferença de cor nos grãos de mamona, sendo que estas diferenças foram mais intensas com o aumento da temperatura de armazenagem.
- 6) Houve aumento dos valores do índice de peróxido do óleo bruto extraído dos grãos de mamona com o aumento do período de armazenamento. Além disso, observa-se que o aumento no índice de peróxidos foi mais acentuado com a elevação da temperatura de armazenagem;
- 7) Houve aumento dos valores da porcentagem de ácidos graxos livres no óleo bruto extraído dos grãos de mamona com o aumento do período de armazenamento, sendo que este aumento foi mais acentuado com a elevação da temperatura de armazenagem.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C.; ANDRADE, E.T. Efeito do impacto mecânico induzido sobre a integridade dos grãos e a qualidade do café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café, n.06, p.10-18, 2003.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via úmida”. **Ciência e Agrotecnologia**, v.27, p.1268-1276, 2003.

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; SILVA, F.S. Contribuição das etapas do pré-processamento para a qualidade do café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café, n.8, p.46-53, 2004.

ALENCAR, E.R. **Efeitos das condições de armazenagem sobre a qualidade da soja (*Glycine max* (L.) MERRILL) e do óleo bruto**. 2006. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – UFV, Viçosa, 2006.

- ALVES, W.M.; FARONI, L.R.D.; CORRÊA, P.C.; PARIZZI, F.C.; PIMENTEL, M.A.G. Influência do pré-processamento e do período de armazenamento na perda de matéria seca em café (*Coffea arábica* L.) beneficiado. **Revista Brasileira de Armazenamento**, especial café, n.7, p.122-127, 2003.
- ALVES, W.M.; FARONI, L.R.D.; CORRÊA, P.C.; SILVA, M.C.H.; ALENCAR, E.R. Taxa respiratória e perda de matéria seca no armazenamento de milho sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.31, p.59-64, 2006.
- ANDRADE, E.T.; CORRÊA, P.C.; MARTINS, J.H.; ALVARENGA, E.M. Avaliação de dano mecânico em sementes de feijão por meio de condutividade elétrica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, p.54-60, 1999.
- AOCS. **Official methods and recommended practices**. 4 ed. Champaign: AOCS, 1993. 2 v.
- ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa: Editora UFV, 2004. 416 p.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CHIERICE, G.O.; CLARO NETO, S. Aplicação industrial do óleo. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- DELOUCHE, J.C.; BASKIN, C.C. Accelerated aging techniques for predicting the relative storability of seed lots. **Seed Science and Technology**, v.1, p. 427-452, 1973.
- FLEURAT-LESSARD, F. Qualitative reasoning and integrated management of the quality of stored grain: a promising new approach. **Journal of Stored Products Research**, v.38, p.191-218, 2002.
- FREIRE, R. M.M. Ricinoquímica. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C. ; RESENDE, O.; REIS NETO, S.A. Electrical conductivity for quality evaluation of popcorn kernels subjected to mechanical damage. **Biosystems Engineering**, v.96, p.361-367, 2007.
- HOU, H.J.; CHANG, K.C. Storage conditions affect soybean color, chemical composition and tofu qualities. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.28, p.473-488, 2004.
- KRISHNAN, P.; NAGARAJAN, S.; MOHARIR, A.V. Thermodynamic characterisation of seed deterioration during storage under accelerated ageing conditions. **Biosystems Engineering**, v.89, p.425-433, 2004.
- LIN, S.S. Alterações na lixiviação eletrolítica, germinação e vigor da semente de feijão envelhecida sob alta umidade relativa do ar e alta temperatura. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v.2, p.1-6, 1990.

- LIU, K. **Soybeans: chemistry, technology and utilization**. New York: Chapman & Hall, 1997. 532p.
- MAGAN, N.; ALDRED, D. Post-harvest control strategies: Minimizing in the food chain. *International Journal of Food Microbiology*, v.119, p.131-139, 2007.
- MCGUIRE, R.G. Reporting of objective color measurements. *Hortscience*, v.27, p.1254-1255, 1992.
- NAPOLEÃO, I.T.O. **Associação de *Aspergillus* spp. com soja (*Glicine max* (L.) MERRIL) armazenada e qualidade do óleo**. 1997. 50p. Dissertação (Mestrado em Fitopatologia) – UFV, Viçosa, 1997.
- NARAYAN, R.; CHAUHAN, G.S.; VERMA, N.S. Changes in the quality of soybean during storage. Part 2 – Effect of soybean storage on the sensory qualities of the products made there from. *Food Chemistry*, v.30, p.181-190, 1988.
- NG, H.F.; WILCKE, W.F.; MOREY, R.V.; MERONUCK, R.A.; LANG, J.P. Mechanical damage and corn storability. *Transactions of the ASAE*, v.41, p.1095-1100, 1998.
- O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils Formulating and Processing for Applications**. Florida: CRC Press, Boca Raton, 2004. 616p.
- OGUNNIYI, D.S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, v.97, p.1086-1091, 2006.
- POPINIGIS, F. **Fisiologia da Semente**. Brasília: AGIPLAN, 1985. 285p.
- POWELL, A.A. Cell membranes and seed leachate conductivity in relation to the quality of seed for sowing. *Journal of Seed Technology*, v.10, p.81-100, 1986.
- SANTOS, R.F.; BARROS, M.A.L.; MARQUES, F.M.; FIRMINO, P.T.; REQUIÃO, L.E.G. Análise econômica. In: AZEVEDO, D.M. P. de; LIMA, E. F. (eds.). **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Serviço de Comunicação Tecnológica, 2001. 350 p.
- SAUL, R.A.; STEELE, J.R. Why damage shelled corn costs more to dry. *Agricultural Engineering*, v.47, p.326-329, 337, 1966.
- SOROUR, H.; UCHINO, T. Effect of changing temperature on the deterioration of soya beans. *Biosystems Engineering*, v.87, p.453-462, 2004.
- STEELE, J.L.; SAUL, R.A., HUCKIL, W.V. Deterioration of shelled corn as measured by carbon dioxide production. *Transactions of the ASAE*, v.12, p.685-689, 1969.
- VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Eds.). **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina, PR: ABRATES, 1999. cap. 4, p. 1-26.

VILELA, E.R.; CHANDRA, P.K.; OLIVEIRA, G.A. Efeito da temperatura e umidade relativa no branqueamento de grãos de café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Especial Café, n. 1, p. 31-37, 2000.

WEISS, E.A. Oilseed processing and products. In: WEISS, E.A. **Oilseed crops**. London: Longman, 1983. Cap.11, p.528-596.

WILCKE, W.F.; GUPTA, P.; MERONUCK, R.A.; MOREY, R.V. Effect of changing temperature on deterioration of shelled corn. **Transactions of the ASAE**, v.43, p.1195-1201, 2000.

WOODSTOCK, L.W. Seed imbibition: a critical period for successful germination. **Journal of Seed Technology**, v.12, p.1-15, 1988.