

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

**Cinética de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente de  
*araticum (Annona crassiflora)***

Autora: Iva Manoela Rocha Ataidés

Orientador: Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira

Rio Verde – GO  
Setembro – 2019

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

**Cinética de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente de  
*araticum (Annona crassiflora)***

Autora: Iva Manoela Rocha Ataides

Orientador: Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, no Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Tecnologia e Processamento de Alimentos.

Rio Verde – GO  
Setembro – 2019

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

AA862 Ataide, Iva Manoela Rocha  
c Cinética de secagem do epicarpo, mesocarpo e  
semente de araticum (*Annona crassiflora*) / Iva  
Manoela Rocha Ataide; orientadora Daniel Emanuel  
Cabral de Oliveira; co-orientadora Osvaldo Resende.  
-- Rio Verde, 2019.  
80 p.

Dissertação (em Mestrado Profissional em  
Tecnologia de Alimentos) -- Instituto Federal  
Goiano, Campus Rio Verde, 2019.

1. conservação. 2. aproveitamento de resíduos. 3.  
fruto do cerrado. I. Oliveira, Daniel Emanuel Cabral  
de, orient. II. Resende, Osvaldo, co-orient. III.  
Título.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE  
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS


**CINÉTICA DE SECAGEM DO EPICARPO, MESOCARPO  
E SEMENTE DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

Autora: Iva Manoela Rocha Ataide  
Orientador: Daniel Emanuel Cabral de Oliveira

TITULAÇÃO: Mestre em Tecnologia de Alimentos – Área de Concentração  
em Tecnologia e Processamento de Alimentos.

APROVADA em 27 de setembro de 2019.

  
Dr. Elian Moreira Costa  
Avaliadora externa  
IF Goiano/Rio Verde

  
Dr. Geovana Rocha Plácido  
Avaliadora interna  
IF Goiano/Rio Verde

  
Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira  
Presidente da banca  
IF Goiano/Iporá

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese                          | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação        | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização   | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação               | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional | Tipo:   |

Nome Completo do Autor: Iva Manoela Rocha Atalides  
Matrícula: 2017202330740064  
Título do Trabalho: CINÉTICA DE SECAGEM DO EPICARPO, MESOCARPO E SEMENTE DE ARATICUM (ANNONA CRASSIFLORA)

**Restrições de Acesso ao Documento**

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

- O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não  
O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, Goiás, 23/03/2020.  
Local Data

*Iva Manoela Rocha Atalides*

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

*Daniel Emanuel C. de Oliveira*

Assinatura do(a) orientador(a)

Aos meus pais Márcio e Maura, por todo amor e  
compreensão, como forma de retribuição ao apoio.

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos. Obrigada por me permitir errar, aprender e crescer, por todo amor e por guiar os meus passos me fortalecendo para não desistir em nenhum momento.

Ao meu orientador Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira, pela competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Obrigada por acreditar em mim. Tenho certeza que não chegaria neste ponto sem o seu apoio.

Ao meu coorientador Osvaldo Resende, por permitir utilizar o seu Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais durante todo o período do mestrado e por todo apoio e conhecimento compartilhado.

Aos Doutores Geovana Rocha Plácido e Lilian Moreira Costa, pelo aceite em compor minha banca, com suas correções e contribuições para a melhoria do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais, em especial a Jennifer Cristhine Oliveira Cabral, pela ajuda na execução das análises e ao Weder Nunes Ferreira Júnior, pela ajuda nas análises e troca de experiências.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, pela oportunidade concedida para a realização deste curso e desta dissertação.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, pela oportunidade em adquirir amplo conhecimento.

Aos meus pais Márcio e Maura, por todo amor, carinho, compreensão, amizade, palavras de consolo, e por todos seus esforços dedicados a mim.

Agradeço as minhas irmãs Luiza e Natália, pelo carinho e amizade e por me dar de presente um lindo sobrinho.

Agradeço ao meu sobrinho Vitor pelo amor, carinho e preocupação.

Agradeço ao meu noivo Joel por todo amor, carinho, companheirismo e paciência durante a realização deste projeto e por estar comigo em todos os momentos, participando dos meus sonhos.

A todos os meus familiares e amigos que estão sempre torcendo por mim.

**MUITO OBRIGADA!**



## **BIOGRAFIA DO AUTOR**

Iva Manoela Rocha Ataides, filha de Márcio Antônio Ataides e Maura Rocha do Nascimento Ataides, nascida em 14 de setembro de 1994, na cidade de Rio Verde, Goiás. Graduada em Engenharia de Produção pela Universidade de Rio Verde – Campus Rio Verde, em janeiro de 2017. Em setembro de 2017 ingressou no Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Campus Rio Verde, com a linha de pesquisa em Pós-colheita e processamento de grãos e vegetais, sob a orientação do professor Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira e coorientação do professor Osvaldo Resende.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO I. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO EPICARPO DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>)</b> .....	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO MESOCARPO DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>)</b> .....	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DA SEMENTE DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>)</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES</b> .....	<b>xvi</b>
<b>RESUMO GERAL</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>ABSTRACT</b> .....	Erro! Indicador não definido.
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1.1 Araticum do cerrado (<i>Annona crassiflora</i>)</b> .....	<b>2</b>
<b>1.1.2 Secagem</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1.3 Modelagem matemática</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>5</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO I. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO EPICARPO DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>)</b> .....	<b>9</b>

<b>3.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>11</b>
<b>3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>24</b>
<b>CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO MESOCARPO DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>).....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>4.5 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO III. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DA SEMENTE DE ARATICUM (<i>Annona crassiflora</i>) .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>5.4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>5.5 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	<b>62</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

### CAPÍTULO I. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO EPICARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)

**Tabela 1** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem do epicarpo de araticum.....13

**Tabela 2** - Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*).....17

**Tabela 3** - Valores para o teste de *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas.....19

**Tabela 4** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*).....23

### CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO MESOCARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)

**Tabela 5** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem do mesocarpo de araticum.....31

**Tabela 6** - Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*).....35

**Tabela 7** - Valores para o teste de *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas.....36

**Tabela 8** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*).....40

### **CAPÍTULO III. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DA SEMENTE DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

**Tabela 9** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem da semente de araticum.....48

**Tabela 10** - Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*).....53

**Tabela 11** - Valores para o teste de *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas.....54

**Tabela 12** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*).....58

## ÍNDICE DE FIGURAS

### **CAPÍTULO I. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO EPICARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

**Figura 1** – Teor de água do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....17

**Figura 2** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....20

**Figura 3** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....21

**Figura 4** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....22

### **CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO MESOCARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

**Figura 5** – Teor de água do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....34

**Figura 6** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....37

**Figura 7** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....38

**Figura 8** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....39

### **CAPÍTULO III. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DA SEMENTE DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

**Figura 9** – Teor de água da semente de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....52

**Figura 10** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.....55

**Figura 11** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....56

**Figura 12** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....57

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

<b>Símbolo</b>	<b>Sigla</b>
AACC	AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS
a, b, c, n	Coeficientes dos modelos
AIC	Critério de Informação de Akaike
AOAC	ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS
A	Massa do cadinho vazio;
B	Massa do cadinho com amostra após secagem
BIC	Critério de Informação Bayesiano de Schwarz
BI	Índice de escurecimento
D	Coeficiente de difusão efetivo
Do	Fator pré-exponencial
Ea	Energia de ativação
E	Espessura
GLR	Graus de liberdade do modelo
k, k <sub>0</sub> , k <sub>1</sub>	Constantes de secagem
N	Número de termos
No	Número de observações experimentais
N	Normalidade do titulante



$p$	Número de parâmetros do modelo
$P$	Erro médio estimado
$R^2$	Coefficiente de determinação
$RX$	Razão de teor de água, adimensional
$S$	Área da superfície
$SE$	Erro médio estimado
$V$	Volume
$VI$	Volume inicial;
$VF$	Volume final.
$X$	Teor de água do produto
$X_i$	Teor de água inicial do produto
$X_e$	Teor de água de equilíbrio do produto
$\chi^2$	<i>Qui</i> -quadrado
$Y$	Valor observado experimentalmente
$\hat{Y}$	Valor estimado pelo modelo
$T$	Tempo de secagem
$T_{ab}$	Temperatura absoluta

## RESUMO GERAL

IVA MANOELA ROCHA ATAIDES Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, setembro de 2019. **Cinética de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum (*Annona crassiflora*)**. Orientador: Daniel Emanuel Cabral de Oliveira. Coorientador: Osvaldo Resende.

O araticunzeiro é uma árvore do araticum-do-cerrado e pode atingir crescimento entre quatro e oito metros de altura. Ocorre normalmente em áreas secas e arenosas. Tem crescimento lento e costuma frutificar quando chega aos dois metros. Os frutos do araticunzeiro são bastante populares e apreciados. Dependendo da região, são conhecidos por pinha, ata, marolo, condessa, cabeça-de-negro, entre outros. O nome araticum é derivado do tupi e significa “árvore rija e dura, fruto do céu, saboroso, ou fruto mole”, é coberto por uma grossa casca marrom e possui no seu interior sementes lisa e preta com uma polpa deliciosa ao seu redor. Os frutos de araticum-do-cerrado são muito apreciados por possuírem um aroma característico e sabor levemente ácido. É muito consumido na forma *in natura* e principalmente na forma de bolachas, geleias, sucos, licores, bolos, sorvetes, doces, entre diversas outras receitas. A polpa é adocicada, rica em ferro, potássio, cálcio, vitamina A, C, B1 e B2. O epicarpo, mesocarpo e semente dos frutos de araticum foram submetidos a secagem em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. Os modelos de Midilli, Logarítmico e Dois Termos podem ser utilizados para representar a secagem do epicarpo de araticum, sendo o modelo de Midilli o indicado. O modelo Page é o modelo indicado para representar a secagem do mesocarpo de

araticum. Os modelos de Thompson, Page, Midilli, Logarítmico, Exponencial de Dois Termos, Dois Termos e Aproximação da Difusão podem ser utilizados para representar a secagem de sementes de araticum, sendo o modelo de Page o indicado para representar a secagem. A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem. A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

**Palavras-chave:** conservação, aproveitamento de resíduos, fruto do cerrado.

## ABSTRACT

IVA MANOELA ROCHA ATAIDES Goiano Federal Institute - Rio Verde Campus - GO, September 2019. **Drying epicarp, mesocarp and seed kinetics of araticum fruits (*Annona crassiflora*)** Advisor: Daniel Emanuel Cabral de Oliveira. Co-advisor: Osvaldo Resende.

The araticunzeiro is an araticum tree and can reach growth between four and eight meters in height. It usually occurs in dry and sandy areas. It has slow growth and usually bears fruit when it reaches two meters. Araticunzeiro fruits are very popular and appreciated. Depending on the region, it is known as pinecone, ata, marolo, countess, blackhead, among others. The name araticum is derived from tupi and means “hard and tough tree, tasty, or soft fruit”, is covered by a thick brown bark and has smooth and black seeds inside with a delicious pulp around it. Araticum-do-cerrado fruits are much appreciated for having a characteristic aroma and a slightly acidic flavor. It is widely consumed in fresh form and mainly in the form of cookies, jellies, juices, liqueurs, cakes, ice cream, sweets, among many other recipes. The pulp is sweet, rich in iron, potassium, calcium, vitamin A, C, B1 and B2. The epicarp, mesocarp and seed of araticum fruits were dried at 40, 50, 60 and 70°C. The Midilli, Logarithmic and Two Terms models can be used to represent the araticum epicarp drying, being the Midilli model indicated. The Page model is the model indicated to represent the araticum

mesocarp drying. Thompson, Page, Midilli, Logarithmic, Two-Term Exponential, Two-Term, and Diffusion Approximation models can be used to represent araticum seed drying, and the Page model is indicated to represent drying. The dependence of the effective diffusion coefficient of the epicarp, mesocarp and araticum seed in relation to the drying air temperature was satisfactorily represented by the Arrhenius expression. The linear model represented the effective diffusion coefficient as a function of drying temperature. The evaluation of Gibbs' enthalpy, entropy and free energy, both enthalpy and entropy tend to decrease when the temperature rises.

**Key words:** conservation, waste utilization, fruit of the cerrado.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui grande diversidade de frutos nativos e ocupa o terceiro lugar no ranking de países produtores de frutas, a produção tem superado os 43 milhões de toneladas nos últimos anos, perdendo apenas a China e a Índia. A área utilizada para o cultivo de frutas é de aproximadamente 2,2 milhões de hectares (FACHINELLO et al., 2010). A partir disto, a fruticultura, nos últimos anos tem gerado pelo menos 6 milhões de empregos diretos (SCOGNAMIGLIO, 2017).

O Brasil enfatiza a sua produção no mercado interno, exportando apenas 3% das frutas que produz e as exportações frutíferas ainda necessitam alcançar muitos obstáculos, pois do volume total de frutas produzidas, o Brasil desperdiça cerca de 30%. Isto acontece pela ausência de estruturas de armazenagem, logística, embalagens, etc. e além do desperdício, nota-se que as variações climáticas também dificultam a produção de frutas e diminuem a qualidade dos produtos, e com isso, não chegam aos níveis exigidos para a conformidade da exportação (SCOGNAMIGLIO, 2017).

Ressalta-se a preocupação em preservar esta biodiversidade por causa do extrativismo sustentável das espécies nativas do cerrado brasileiro com destaque ao araticum (VERA et al., 2005).

O beneficiamento e a comercialização vêm expandindo a nível nacional, sendo necessário a utilização de métodos para aproveitamento do resíduo gerado, o epicarpo e mesocarpo externo (ROESLER et al., 2007).

Dentre as diversas técnicas existentes para a conservação de frutos do cerrado como o araticum (*Annona crassiflora*) e do aproveitamento de resíduos, escolheu-se a secagem para abordar como tema central neste trabalho. Essa técnica de conservação destaca-se por ser eficiente para minimizar as perdas e agregar qualidade ao fruto. O conhecimento das propriedades termodinâmicas durante as etapas de secagem é de

suma importância como fonte de informação para secadores, calcular a energia estabelecida na etapa, propriedades da água absorvida, avaliar a microestrutura e os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos durante este processo (OLIVEIRA et al., 2012).

## 1.1. REVISÃO DA LITERATURA



### 1.1.1 Araticum do cerrado (*Annona crassiflora*)

O araticunzeiro é uma espécie frutífera da família Annonaceae, nativa das regiões do Cerrado. Dependendo da região, é conhecido como pinha, ata, marolo, condessa, bruto ou cabeça-de-negro (RIBEIRO et al., 1996) e apresenta maior ocorrência em solos Latosso-Amarelo e Vermelho-Amarelo (NAVES, 1999).

A árvore de araticum pode atingir crescimento entre quatro e oito metros de altura, identificada como planta alógama, pois as flores, folhas e ramos apresentam concentrada pilosidade marrom-avermelhada (FILHO et al., 2014). A frutificação ocorre entre os meses de fevereiro e março e normalmente em áreas secas e arenosas, crescimento lento e costuma frutificar quando chega aos dois metros (SILVA et al., 1997). Os frutos maduros apresentam cheiro característico, massa aproximadamente de 10 kg, em média de 104 sementes, com densidade de  $1,09 \text{ g.cm}^{-3}$ , além das variações de massa, forma e volume (NAVES et al., 1995). É consumido *in natura* e principalmente na forma de bolachas, geleias, sucos, licores, bolos, sorvete, doces, entre diversas outras receitas (SILVA et al., 1994).

Os frutos do cerrado ocupam lugar de destaque, pois apresentam características sensoriais altamente apreciadas pela população. Esses frutos, fonte de energia, açúcares e micronutrientes, são capazes de contribuir para obtenção de uma dieta variada e rica em nutrientes (CARDOSO, 2011).

Pimenta et al., (2014) descreve o araticunzeiro como uma planta com potencial para utilização em sistemas de produção agrícola e continua a ser explorado economicamente, sendo conhecido e consumido somente nas regiões de ocorrência natural. É considerada ainda, uma planta não domesticada, de polinização cruzada.

Os frutos de araticunzeiro são ricos em ferro, potássio, cálcio, vitamina A e C, vitamina B1 e B2. Com relação às polpas, ocorrem dois tipos de frutos: o araticum de polpa rosada, sendo mais doce e macio; e o araticum de polpa amarelada, não muito macio e um pouco ácido. Os frutos do araticunzeiro possuem antioxidantes e ajudam na prevenção de doenças degenerativas (FACHINELLO et al., 2010).

### **1.1.2 Secagem**

Os métodos e processos de secagem podem ser classificados de diversas formas. Os sólidos a serem secos podem estar em diferentes formas e ter diversas propriedades e o produto seco pode ser capaz de suportar manuseio em ambiente muito quente ou pode necessitar de tratamento delicado em temperaturas baixas (MARQUES, 2008). Geankópolis (1998) e Brod (1999) descreve a curva típica de secagem a partir de amostras de alimento, que são retiradas de tempos em tempos e a massa é anotada. Sendo influenciados pelas variáveis: temperatura, velocidade e umidade relativa do ar (GEANKOPOLIS, 1998 & BROD, 1999).

A secagem é o processo mais utilizado para manter a qualidade de produtos vegetais e a degradação e oxidação de nutrientes que acontecem durante a secagem é pela exposição do alimento em altas temperaturas (TONON, 2008). Estudos envolvendo o processo de secagem aprofunda o conhecimento de condições em que o alimento sofre menor alteração (FELLOWS, 2006).

Celestino (2010) e Geankópolis (1998) afirmam que o processo de secagem é encerrado quando o teor de água de equilíbrio é alcançado, isto acontece quando o alimento permanece por tempo progressivo em determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar.

O processo de secagem reduz a atividade de água ( $a_w$ ), pois é retirado parte de água da massa do produto, altamente induzida por calor. A atividade de água de um produto é fortemente influenciada por crescimento microbiano, migração da água, estabilidade química e bioquímica, propriedades físicas e vida útil (FILHO, 2011).



### 1.1.3 Modelagem matemática

A modelagem matemática da cinética de secagem tem despertado o interesse de vários pesquisadores para diferentes produtos, o estudo em questão, será analisada a secagem do araticum, por ser uma das principais frutas nativas do cerrado brasileiro.

Na modelagem matemática são aplicados modelos que representam a perda de água durante o processo de secagem para camadas delgadas do produto (BERBERT et al., 1995). Existem diferentes modelos matemáticos e a utilização da modelagem é muito importante na capacidade de descrever a secagem de produtos agrícolas e são conhecidos como teóricos, semiteóricos e empíricos (ARAUJO et al., 2017). Estes modelos têm sido aplicados por diferentes autores e em diferentes espécies e materiais (FARIA et al., 2012; MADUREIRA et al., 2011; MENEGHETTI et al., 2012; MORAIS et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2012; PEREZ et al., 2013; VENTURINI et al., 2012).

Os modelos teóricos apontam mecanismos internos de transporte de energia e massa da água, tendo como exemplos o fluxo hidrodinâmico e as difusões líquida, capilar, superficial, vapor e térmica (BROOKER et al., 1992). Desta forma, existem algumas considerações a serem feitas pela dificuldade da determinação, sendo assim, pode haver diferença nos resultados encontrados (GONELI et al., 2007).

Os modelos semiteóricos se baseiam na Lei de Newton, referindo à transferência de massa, transferência de água e condições isotérmicas. Alguns exemplos de modelos semiteóricos, têm-se os modelos de Dois Termos, Exponencial de dois termos, Henderson e Pabis, Page, Logarítmico e Aproximação da difusão (BROOKER et al., 1992; PANCHARIYA et al., 2002).

Os modelos empíricos baseiam-se em condições externas como temperatura, velocidade do ar de secagem, entretanto, são válidos exatamente para as condições experimentais (QUEIROZ et al., 1995).

Na escolha de um processo ideal de secagem, deve-se avaliar as propriedades sensoriais, tempo e energia. O tempo de secagem, ou seja, a velocidade de troca de calor entre a matéria-prima e o ar que pode ser analisado através da difusividade efetiva nas diversas temperaturas de processo (COUTO, 2015). A difusividade efetiva aumenta com a elevação da temperatura. A equação de Arrhenius confirma a dependência do coeficiente de difusão efetivo em relação a temperatura de secagem.

### 1.3 REFERÊNCIAS

ARAÚJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; CORREA, P. C.; FILHO, C. P. H.; MARTINS, E. A. S. Modelagem matemática da secagem de frutos de amendoim em camada delgada. **Revista Ciência Agronômica**, v.48, n. 3, p. 448-457, 2017.

BERBERT, P. A.; QUEIROZ, D. M.; SILVA, J. S.; FILHO, J. B. P. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 60, n. 3, p. 167-73, 1995.

BROD, F. P. R.; ALONSO, L. F. T.; PARK, K. J. **Secagem de produtos agrícolas**. XI SEMEAGRI – Semana de Engenharia Agrícola da Unicamp. **Agrológica – Empresa Jr.** De Eng<sup>a</sup> Agrícola, Campinas, 122 p, 199.

BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. New York: **AVI Book**, 1992. 450p.

CARDOSO, L. de M. Araticum, cagaita, jatobá, mangaba e pequi do cerrado de Minas Gerais: ocorrência e conteúdo de carotenoides e vitaminas. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) – **Departamento de Nutrição e Saúde, Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa. 2011.

CELESTINO, S. M. C. Princípio de secagem de alimentos. Planaltina, DF: **Embrapa Cerrados**, 2010.

COUTO, M. L. B. G. Estudo do processo de secagem de frutos do cerrado em secador de bandejas com circulação forçada de ar. **UNB - Universidade de Brasília**, Brasília, DF, 2015.

FACHINELLO, J.C.; NACHTIGAL, J.C. Situação da fruticultura no Brasil. In: **Introdução a Fruticultura**, cap.1. Embrapa, 2010.

FARIA, R. Q. D.; TEIXEIRA, I. R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; RESENDE, O. Cinética de secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: princípios e prática**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 602 p.

FILHO, A. B. M.; VASCONCELOS, M. A. S. **Química dos alimentos**. Recife: UFRPE, 2011. 78 p.

FILHO, J, R, B; NAVES, R, V; CHAVES, L, J; SOUZA, E, R, B; MAZON, L, T; SILVA, L, B. Germinação de sementes e emergência de plântulas de araticum oriundos do cerrado de Goiás. **Revista Biosci. J.** Uberlândia, v. 30, n. 1, p. 74-81, Jan/Fev. 2014.

GEANKOPOLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitárias**. 3ª Edição. México: CECSA, 1998. 1008 p.

GONELI, A. L. D. et al. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.

MADUREIRA, I. A.; FIGUEIREDO, R. M. S.; QUEIROZ, A. J. D. M.; FILHO, E. D. D. S. Cinética de secagem da polpa de figo-da-india. **Revista brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 13, número especial, p. 345-354, 2011.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. 255p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2008.

MENEGHETTI, V. L.; AOSANI, E.; ROCHA, J. C. D.; OLIVEIRA, M. D.; ELIAS, M. C.; POHNDORF, R. S. Modelos matemáticos para a secagem intermitente de arroz em casca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 10, p. 1115-1120, 2012.

MORAIS, S. J. S.; DEVILLA, I. A.; FERREIRA, D. A.; TEIXEIRA, I. R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.

NAVES, R.V. Espécies frutíferas nativas do cerrado de Goiás: caracterização e influências do clima e dos solos. 1999. 206 f. Tese (Doutorado), **Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia**, 1999.

NAVES, M.M.V. Introdução à pesquisa e informação científica aplicada à nutrição. Goiânia, 1995. 37p. Apostila do curso de extensão Introdução à pesquisa, promovido pelo **Departamento de Nutrição da Faculdade de Enfermagem e Nutrição da Universidade Federal de Goiás**.

OLIVEIRA, D. E. C.; SANTOS, M. N. S. D.; RUFFATO, S.; PEREIRA, V. S. Cinética de secagem de grãos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 11, n. 2, p. 190-201, 2012.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, Davis, v.52, n.4, p.349-357, 2002.

PEREZ, L. G.; OLIVEIRA, F. M. N. D.; ANDRADE, J. S.; FILHO, M. M. Cinética de secagem da polpa cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) pré-desidratada por imersão-impregnação. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 1, p. 102-106, 2013.

PIMENTA, A. C. Caracterização morfológica de frutos, sementes e plântulas, estaquia e germinação de sementes de araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. Annonaceae). 204. 125 f. Tese (Doutorado). **Escola de Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba**, 2014.

QUEIROZ, M. A. ; NUNES, R. F. De M., MELO, N.F. & ASSIS, J.S. Germplasm bank of date palm in northeast brasil. **Jornadas Internationales Sobre la Palmera Datilera en la Agricultura de los Oasis de los Países Mediterrâneos**, Elche, Espanha, 1995 Resumos.

RIBEIRO, F.; RATTER, A.; BRIDGEWATER, S.; ATKINSON, R. Análise da composição florística da vegetação brasileira do cerrado II: comparação da vegetação lenhosa de 98 áreas. **Jornal de Botânica de Edimburgo**, v. 52, n. 2, p. 153-180. 1996.

ROESLER, R.; MALTA, L.G.; CARRASCO, L.C.; HOLANDA, R.B.; SOUSA, C.A.S.S.; PASTORE, G.M. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v2, n.1, p. 53-60, 2007.

SCOGNAMIGLIO, H. de. “Brasil é o terceiro maior produtor de frutas no mundo”; **ACI – Acessoria de Comunicação e Imprensa da FAAC**. Disponível em <https://acifaacunesp.com/2017/09/17/brasil-e-o-terceiro-maior-produtor-de-frutas-do-mundo/> Acesso em 31 de outubro de 2017.

SILVA, M.L.N.; FREITAS, P.L.; BLANCANEUX, P.; CURI, N. & LIMA, J.M. Relação entre parâmetros da chuva e perdas de solo e determinação da erodibilidade de um Latossolo Vermelho-Escuro em Goiânia (GO). **R. Bras. Ci. Solo**, 21:131-137, 1997b.

SILVA, M.L.N.; CURI, N.; OLIVEIRA, M.S.; FERREIRA, M.M. & LOMBARDI NETO, F. Comparação entre métodos diretos e indiretos para determinação da erodibilidade em Latossolos sob cerrado. **Pesq. Agropec. Bras.**, 29:1751- 1761, 1994.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 88, n. 3, p. 411-418, 2008.

VENTURINI, T.; BENCHIMOL, L. R.; BERTUOL, D. A.; ROSA, M. B. D.; MEILI, L. Estudo da secagem e extração de sementes de mamão (*Carica Papaya L.*) **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, p. 950-959, 2012.

VERA, R.; NAVES, R.V.; NASCIMENTO, J.L.; CHAVES, L. J.; LEANDRO, W.M.; SOUZA, E.R.B. Caracterização física de frutos do pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.) no Estado de Goiás. **Pesquisa Agropecuária Tropical**. Goiânia, v. 35, n. 2, p.71-79. 2005.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Determinar a cinética de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente do araticum *Annona crassiflora* em diferentes temperaturas (40, 50, 60 e 70°C), ajustar os modelos matemáticos para representação da secagem, bem como calcular, avaliar a difusão líquida efetiva, energia de ativação e propriedades termodinâmicas.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Obter o epicarpo, mesocarpo e semente de araticum por secagem;
- Determinar a cinética de secagem nas temperaturas (40, 50, 60 e 70°C);
- Ajustar os modelos matemáticos aos dados de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum em diferentes temperaturas (40, 50, 60 e 70°C);
- Determinar a difusão líquida efetiva do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum;
- Determinar a energia de ativação do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum;
- Determinar as propriedades termodinâmicas do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum em diferentes temperaturas (40, 50, 60 e 70°C).

## **CAPÍTULO I. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO EPICARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

### **RESUMO**

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) apresentam características relevantes para industrialização e possuem aroma característico e sabor levemente ácido, possuem quantidades relevantes de vitamina A e C, vitamina B1 e B2. Objetivou-se, ajustar dados experimentais aos diferentes modelos matemáticos, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e determinar a energia de ativação para o epicarpo de araticum submetido a diferentes condições de secagem. O epicarpo dos frutos de araticum foi submetido a secagem em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. Os modelos de Midilli, Logarítmico e Dois Termos podem ser utilizados para representar a secagem do epicarpo de araticum, sendo o modelo de Midilli o indicado. A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem. A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

**Palavras-chave:** modelagem matemática, epicarpo, Midilli.

## CHAPTER I. ADJUSTMENTS OF MATHEMATICAL MODELS IN THE ARATICUM EPICARP (*Annona crassiflora*) DRYING.

### ABSTRACT

The araticum (*Annona crassiflora*) fruits have characteristics relevant for industrialization also have characteristic aroma and a slightly acidic flavor and relevant amounts of vitamin A and C, vitamin B1 and B2. The objective was to adjust experimental data to different mathematical models, as well as to evaluate the effective diffusion coefficient and to determine the activation energy for araticum epicarp under different drying conditions. The araticum fruits epicarp were dried at 40, 50, 60 and 70°C. The Midilli, Logarithmic and Two Terms models can be used to represent the araticum epicarp drying, being the Midilli model indicated. The dependence of the effective diffusion coefficient of the araticum epicarp in relation to drying air temperature was satisfactorily represented by Arrhenius expression. The linear model represented the effective diffusion coefficient as a function of the drying temperature. The evaluation of Gibbs' enthalpy, entropy and free energy, both enthalpy and entropy tend to decrease when the temperature rises.

**Key words:** mathematical modeling, epicarp, midilli.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Os frutos do araticuzeiro (*Annona crassiflora*) são bastante populares e apreciados nas regiões do cerrado e no interior do Brasil. Dependendo da região, é chamado de pinha, ata, marolo, condessa, bruto, cabeça-de-negro, entre outros. O nome araticum é derivado do tupi e significa “árvore rija e dura, fruto do céu, saboroso, ou fruto mole”, sendo que é coberto por uma grossa casca marrom e possui no seu interior

grande quantidade de semente lisa e preta com uma polpa saborosa ao seu redor. (FACHINELLO et al., 2010).

Uma alternativa para a conservação de frutos é a secagem, processo bastante utilizado na remoção de água presente nos alimentos para preservar ao máximo o seu valor nutricional, inibindo o desenvolvimento microbiano (MACHADO, 2011). No entanto, neste processo ocorre concentração volumétrica, conhecida como “encolhimento”, definida como deformação na estrutura, bem como a forma e dimensão da amostra, além de envolver simultaneamente os fenômenos complexos de transferência de calor e massa (APRAJEETA et al., 2015). Os processos de secagem são influenciados pela perda de teor de água, redução de massa e condições desfavoráveis para o crescimento microbiano. O processo também reduz a massa do fruto, diminuindo os custos de transporte, embalagem e armazenamento (MELONI, 2003 e MARQUES, 2008).

Segundo Costa et al. (2015) é de suma importância a utilização de modelos matemáticos, podem ser adotados parâmetros que melhor se ajustem a perda de água do produto, justificado por informações teóricas sobre a secagem.

Embasado no quão importante é o estudo do processo de secagem de produtos vegetais, objetivou-se ajustar dados experimentais a diferentes modelos matemáticos, utilizando alguns critérios para escolha do melhor modelo, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação para o epicarpo de araticum em diferentes temperaturas de secagem.

### 3.2 MATERIAL E MÉTODOS





### 3.2.1 Obtenção do fruto de *Araticum*

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) foram obtidos de araticunzeiros, em uma fazenda, localizada na zona rural do município de Montividiu, estado de Goiás, Brasil, provenientes da safra de 2017 da região centro-oeste de Goiás. Foram colhidos diretamente da planta e separados de acordo com o grau de maturação, em sacaria e encaminhados para o Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

Assim que, os frutos atingiram grau de maturação adequados, foram selecionados, retirados os pedúnculos, lavados em água corrente e sanitizações por imersão em hipoclorito de sódio 150 ppm L<sup>-1</sup> durante dez minutos, em seguida foram enxaguados para remoção do cloro residual. Os frutos foram submetidos a despolação para a separação do epicarpo, acondicionadas em sacos de polietileno destinados ao congelamento (-20°C) para a conservação até o momento da secagem.

### 3.2.2 Estudo da Secagem

A secagem do epicarpo foi realizada nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, com umidade interna relativa de 34,0; 18,1; 11,4 e 7,0%, respectivamente.

Para a determinação das curvas de secagem e ajustes dos modelos, foi estabelecido o teor de água inicial 1,17 base seca (b.s) e teor de água final de 0,05 +/- 0,03 (b.s), respectivamente para epicarpo e os teores de água do produto foram determinados em estufa a 105 ± 3°C, até massa constante, em três repetições (AOAC, 2012).

Os epicarpós foram distribuídos homogeneamente e secos em bandejas sem perfurações, contendo 200 g de produto em delineamento inteiramente ao acaso, em três repetições.

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico foram utilizadas três repetições contendo 10 g, mantidas nas condições de secagem apontadas anteriormente e pesadas, periodicamente, até a massa permanecer constante.

### 3.2.3 Modelagem Matemática da Secagem

Para a determinação das razões de teor de água do epicarpo durante a secagem, utilizou-se a seguinte expressão:

$$RX = \frac{X^* - X_e^*}{X_i^* - X_e^*} \quad (1)$$

Em que:

RX: razão de teor de água, adimensional;

$X^*$ : teor de água do produto (b.s.);

$X_i^*$ : teor de água inicial do produto (b.s.);

$X_e^*$ : teor de água de equilíbrio do produto (b.s.);

Para representação da secagem foram ajustados os modelos matemáticos empíricos frequentemente utilizados conforme descritos na (Tabela 1).

**Tabela 1** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem do epicarpo de araticum.

Designação do modelo	Modelo	
$RX = 1 + a t + b t^2$	Wang e Sing	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k_1 \cdot t)$	Verma	(3)
$RX = \exp\left(\frac{-a \cdot (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5}}{2 \cdot b}\right)$	Thompson	(4)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(5)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(6)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(7)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	Logarítmico	(8)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Henderson e Pabis	(9)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Henderson e Pabis modificado	(10)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	Exponencial de Dois Termos	(11)
$RX = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Dois Termos	(12)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Aproximação da Difusão	(13)

Em que:

t: tempo de secagem, h;

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

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

RX: razão de teor de água, adimensional.

Os modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem foram ajustados por meio de análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, utilizando o programa estatístico. Foi adotado como critério para as aproximações iniciais dos coeficientes dos modelos os valores relatados na literatura para a modelagem de outros produtos agrícolas. Para determinar o grau de ajuste para cada temperatura de secagem, foi considerada a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando o nível de 5% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE), o teste de *Qui-quadrado* ( $\chi^2$ ) ao nível de significância de 5% e o intervalo de confiança a 95% ( $P < 0,05$ ), de acordo com Mohapatrae Rao (2005).

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (14)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (15)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (16)$$

Em que:

P: Erro médio relativo (%);

N: número de observações experimentais;

Y: valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$ : valor estimado pelo modelo;

SE: Erro médio estimado; e

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

### 3.2.4 Coeficiente de Difusão Efetivo e Energia de Ativação

O coeficiente de difusão efetivo para as diversas condições de secagem foi determinado conforme modelo baseado na teoria de difusão líquida, segundo lei de

Fick, com a solução analítica para a forma geométrica de placa plana para o epicarpo, com aproximação de oito termos (Equação 17):

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \left( \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}{4} \cdot \left( \frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (17)$$

Em que:

RX: razão de teor de água do produto (adimensional);

n: número de termos;

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

S: área da superfície do epicarpo, ( $m^2$ );

V: volume do epicarpo, ( $m^3$ ).

Para a determinação da área superficial do epicarpo foram consideradas as medidas de comprimento e largura das bandejas no início da secagem. Foram feitas medições da espessura de quinze pontos na bandeja de secagem, com auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, com posse dos dados médios da espessura e da área superficial do epicarpo foi possível o cálculo do volume, conforme a equação a seguir:

$$V = S \cdot e \quad (18)$$

Em que,

e: espessura do epicarpo (m);

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo e a elevação da temperatura do ar de secagem foi descrita por meio da equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{R \cdot T_{ab}} \right) \quad (19)$$

Em que,

D: coeficiente de difusão efetivo ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

D<sub>0</sub>: fator pré-exponencial ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

E<sub>a</sub>: energia de ativação ( $kJ mol^{-1}$ );

R: constante universal dos gases, ( $8,134 kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$ ); e

$T_{ab}$ : temperatura absoluta, (K).

### 3.2.5 Propriedades Termodinâmicas da Secagem

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem do epicarpo do araticum foram obtidas pelo método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009):

$$\Delta H = E_a - R \cdot T \quad (20)$$

$$\Delta S = R \cdot \left( \ln k - \ln \frac{k_B}{h_p} \right) - \ln T_{abs} \quad (21)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_{abs} \cdot \Delta S \quad (22)$$

Em que,

$\Delta H$  = entalpia ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

$\Delta S$  = entropia ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs ( $J \text{ mol}^{-1}$ );

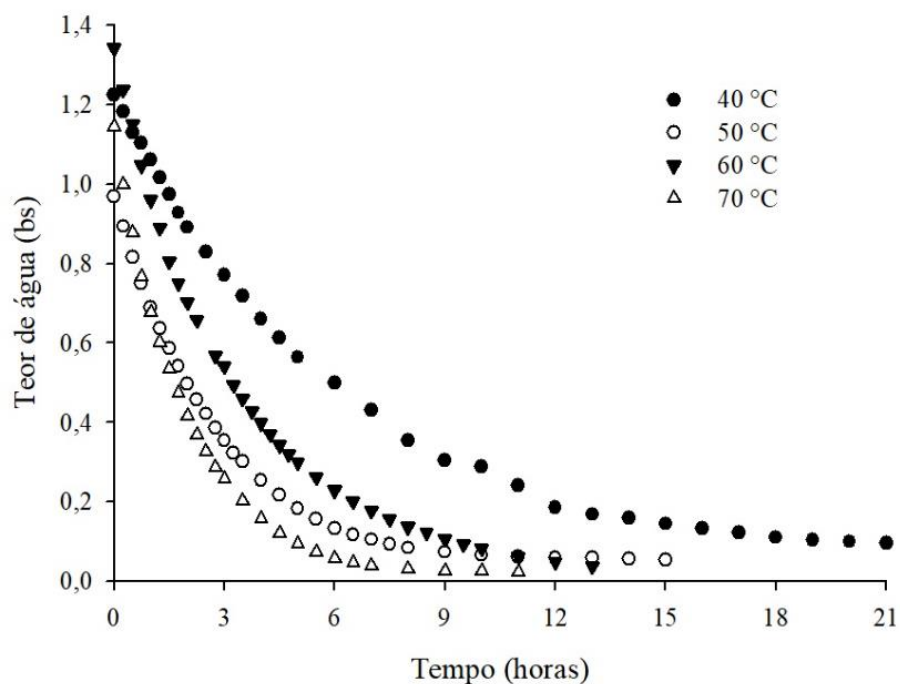
$k_B$  = constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ ); e

$h_p$  = constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} J.s^{-1}$ ).

## 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.3.1 Cinética da Secagem do Epicarpo

Nota-se, que a temperatura do ar de secagem tem influência na taxa de secagem e no tempo final de secagem do epicarpo, quanto maior a temperatura, menor é o tempo que o produto é submetido a secagem. Este comportamento foi relatado em estudos de diversos pesquisadores: casca de abacaxi (OLIVEIRA, 2014); casca de maracujá (BEZERRA et al., 2015), casca de maçã (SARAIVA et al., 2019) e frutos de jaboticaba (SOARES et al., 2016). Os teores de água iniciais foram de 1,17 (b.s) e 53,92 (b.u). Observa-se que os tempos de secagem foram de 21, 15, 13 e 11 horas para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente, até a secagem final de 0,05 (b.s.).



**Figura 1.** Teor de água do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

**Tabela 2.** Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*).

Modelos	40°C			50°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,040712	20,637	0,9851	0,088536	68,810	0,9123
Verma	0,009284	5,732	0,9993	0,014184	14,662	0,9978
Thompson	0,008649	4,730	0,9993	0,012259	12,489	0,9983
Page	0,009024	5,411	0,9993	0,013412	13,859	0,9980
Newton	0,008969	5,732	0,9993	0,013703	14,662	0,9978
Midilli	0,007148	2,436	0,9993	0,003599	2,044	0,9999
Logarítmico	0,007676	3,366	0,9995	0,006950	5,653	0,9995
Henderson e Pabis	0,009115	5,765	0,9995	0,006950	14,562	0,9978
Exponencial de Dois Termos	0,008580	4,633	0,9993	0,013937	14,662	0,9978
Dois Termos	0,009447	5,765	0,9996	0,004323	3,402	0,9998
Aproximação da Difusão	0,006904	2,442	0,9996	0,007615	14,662	0,9978

Modelo	60°C			70°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,067134	55,919	0,9448	0,102424	161,277	0,8838
Verma	0,011731	5,997	0,9984	0,006083	9,454	0,9996
Thompson	0,005727	3,823	0,9996	0,004962	8,565	0,9997
Page	0,005727	3,823	0,9996	0,004286	8,942	0,9998
Newton	0,011359	5,996	0,9984	0,005824	9,454	0,9996
Midilli	0,005142	1,441	0,9997	0,004160	6,496	0,9998
Logarítmico	0,007956	5,119	0,9993	0,004497	6,296	0,9998
Henderson e Pabis	0,009616	4,263	0,9989	0,005000	9,067	0,9997
Exponencial de Dois Termos	0,005837	3,999	0,9996	0,004152	8,913	0,9998
Dois Termos	0,004541	1,673	0,9998	0,005232	9,054	0,9997
Aproximação da Difusão	0,004638	1,710	0,9997	0,003998	8,939	0,9998

Nota-se que todos os modelos, para todas as condições de secagem, apresentaram valores do erro médio estimado (SE) baixos, próximos de zero, e representando ajuste dos modelos. Quanto mais próximo de zero for o valor de SE, maior será a capacidade de representar o processo físico, como é o caso da secagem. Assim relatou Draper e Smith (1981).

Para todos os modelos, com exceção do modelo Wang e Singh, foram encontrados valores de coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) maiores que 0,9978, fato que Madamba et al. (1996) relata como representação satisfatória do processo de secagem, sendo que, quanto mais próximo de 100% for o valor de (R<sup>2</sup>) melhor será a representação do modelo.

Em relação ao erro médio relativo (P), (Tabela 2), foram obtidos valores menores que 10% para as condições de secagem nas temperaturas de 40, 60 e 70°C, com exceção do modelo Wang e Singh, e nos modelos de Midilli, Logarítmico e Dois Termos apresentaram valores menores que 10% para todas as condições de secagem, de acordo com Mohapatra e Rao (2005) esta é uma condição que determina um bom ajuste do modelo as condições de secagem.

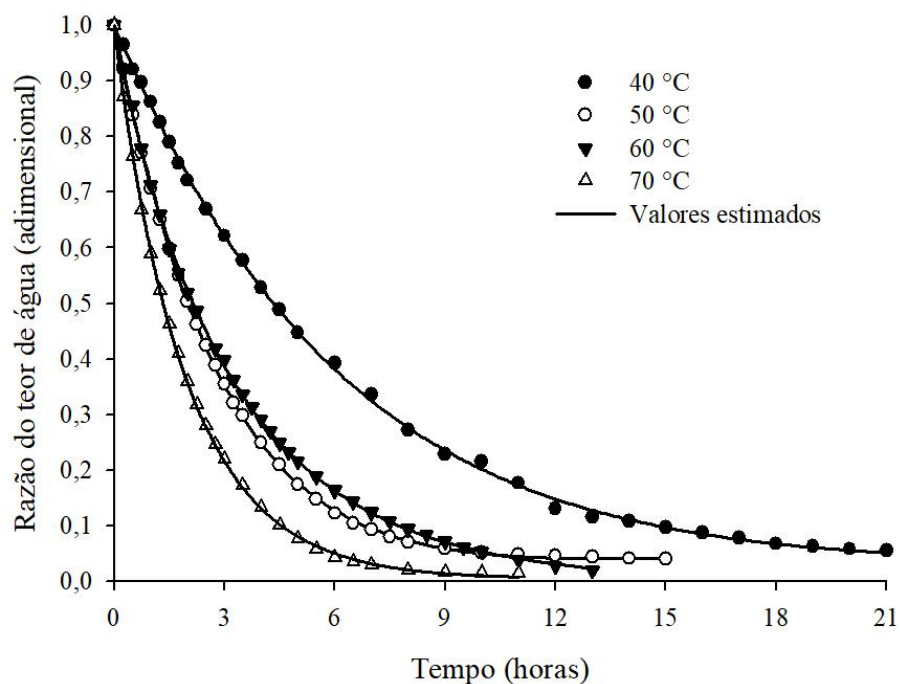
Na Tabela 3, percebe-se que todos os modelos apresentaram valores baixos, sendo que, quanto menor este valor melhor o ajuste do modelo as condições, relatado por Günhan et al. (2005).

**Tabela 3.** Valores para o teste de *Qui*-quadrado ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas.

Modelos	40°C	50°C	60°C	70°C
Wang e Singh	0,0016575	0,007839	0,0045070	0,0104906
Verma	0,0000862	0,000201	0,0001376	0,0000370
Thompson	0,0000748	0,000150	0,0000328	0,0000246
Page	0,0000814	0,000180	0,0000328	0,0000184
Newton	0,0000804	0,000188	0,0001290	0,0000339
Midilli	0,0000511	0,000013	0,0000264	0,0000173
Logarítmico	0,0000589	0,000048	0,0000633	0,0000202
Henderson e Pabis	0,0000831	0,000048	0,0000925	0,0000250
Exponencial de dois termos	0,0000736	0,000194	0,0000341	0,0000172
Dois termos	0,0000892	0,000019	0,0000206	0,0000274
Aproximação da difusão	0,0000477	0,000058	0,0000215	0,0000160

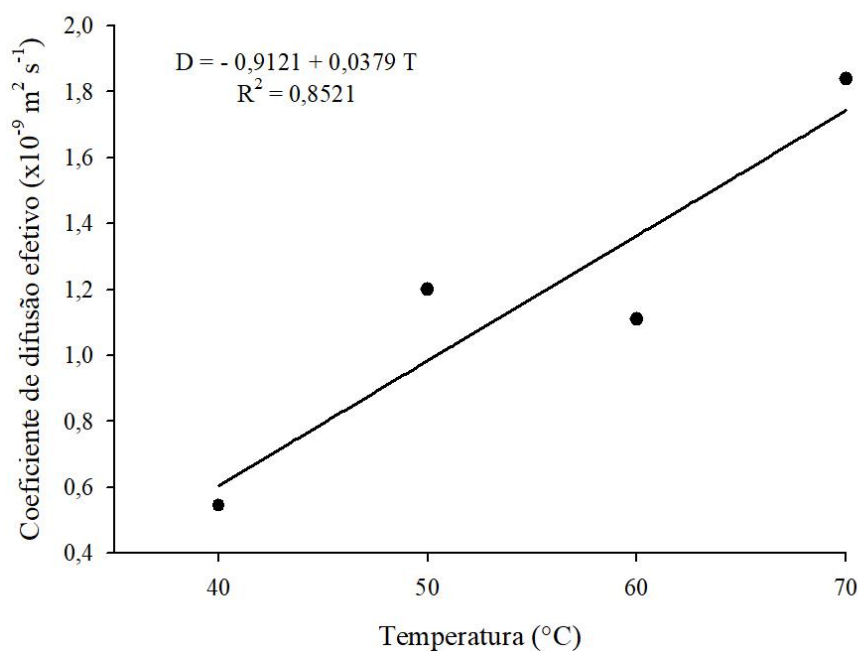
Desta forma, verifica-se que os modelos Midilli, Logarítmico e Dois Termos podem ser utilizados para representar a secagem do epicarpo de araticum. Sendo o modelo de Midilli selecionado para representar estimar os dados de secagem em função de apresentar os melhores valores para maioria dos parâmetros analisados. Na Figura 2, estão representados a razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem do epicarpo de araticum durante o período de secagem em diferentes temperaturas.





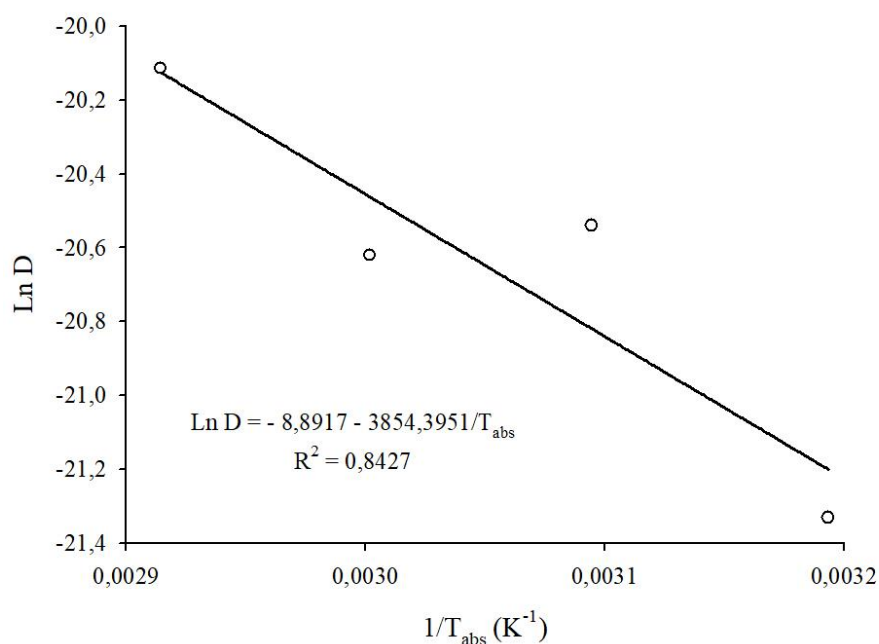
**Figura 2** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

Freitas et al. (2018) trabalhando com secagem, em diferentes temperaturas, de polpa de cajá (*Spondias mombin* L.) em camada de espuma selecionou o modelo de Midilli. Já Silva et al. (2016), avaliando a secagem dos frutos de pimenta Cabacinha nas temperaturas entre 60 e 100°C, selecionou o modelo de Midilli para predizer a curva de secagem.



**Figura 3** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Valores do coeficiente de difusão efetivo para o epicarpo de araticum, após a secagem em diferentes condições de ar (Figura 3). Os valores do coeficiente de difusão obtidos foram de  $0,545 \times 10^{-9}$ ;  $1,201 \times 10^{-9}$ ;  $1,109 \times 10^{-9}$  e  $1,839 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as temperaturas de 40; 50; 60 e 70°C, respectivamente. Verifica-se que o coeficiente de difusão efetivo do epicarpo de araticum aumenta com o incremento da temperatura do ar de secagem, como verificado por vários pesquisadores (ALMEIDA et al., 2009; SILVA et al., 2014; PESSOA et al., 2011).



**Figura 4** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Nota-se que o modelo linear representou satisfatoriamente o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem, com alto coeficiente de determinação (0,8427). A difusividade depende da temperatura do ar de secagem, ou seja, quanto maior a temperatura do ar de secagem, menor a resistência do epicarpo à remoção de água, e maior será a difusividade (OLIVEIRA et al., 2012).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius (Figura 4). A energia de ativação para o processo de secagem do epicarpo foi de 32,045 kJ mol<sup>-1</sup> para a faixa de temperatura estudada. 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).

Na literatura, encontram-se valores da energia de ativação para diversos produtos agrícolas: crambe 37,07 kJ mol<sup>-1</sup> (COSTA et al., 2011); nabo forrageiro 24,78 kJ mol<sup>-1</sup> (SOUSA et al., 2011); Feijão adzuki 38,94 kJ mol<sup>-1</sup> (RESENDE et al., 2010). Segundo Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para produtos agrícolas varia entre

12,7 a 110 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim, o valor obtido no presente trabalho encontra-se dentro desta faixa.

**Tabela 4** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*).

Temperatura (°C)	Propriedades termodinâmicas		
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
40	29261,05	-171,39	82931,50
50	29172,13	-171,65	84640,92
60	29083,21	-171,90	86352,92
70	28994,29	-172,15	88067,42

Na avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, nota-se que tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura (Tabela 4). Segundo Oliveira et al. (2010) menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem. Este presente trabalho apresentou menores valores de entalpia para maiores temperaturas de secagem, isso indica que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Os valores de entalpia para o processo de secagem do epicarpo de araticum foram de 29.261,05; 29.172,13; 29.083,21 e 28.994,29 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Segundo Goneli et al. (2010) a entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante um processo natural em um sistema isolado. O fato dos valores de entropia caírem drasticamente quando se aumenta a temperatura, deve-se a maior excitação das moléculas de água dentro do produto. Os valores de entropia foram de -171,39; -171,65; -171,90; -172,15 para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente. Os valores negativos de entropia foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

Nkolo Meze'e et al. (2008) relatam que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Com a elevação da

temperatura a energia livre de Gibbs aumentou e seus valores foram positivos. Segundo Corrêa (2010) isso indica que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea. Os valores encontrados foram de 82.931,50; 84.640,92; 86.352,92 e 88.067,42 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

### 3.4 CONCLUSÃO

O tempo de secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) diminui com o aumento da temperatura.

O modelo Midilli é o modelo indicado, apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da secagem do epicarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas diferentes condições de secagem.

A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem.

A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

Quanto maior a temperatura utilizada para secagem do epicarpo de araticum menor o valor da difusividade, ou seja, menor a resistência a retirada de água. E, a baixa energia de ativação demonstra certa facilidade de migração da água para o exterior do produto.

### 3.5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U. C. Avaliação tecnológica de sementes de feijão adzuki (*Vigna angularis*), sob várias condições de secagem. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola**, 38., 2009b, Juazeiro (BA)/Petrolina (PE). Anais. Juazeiro (BA)/Petrolina (PE): SBEA, 2009b. CD Rom.

AOAC; Methods Committee Guidelines for Validation of Microbiological Methods for Food and Environmental Surfaces, **AOAC International**, 2012.

APRAJEETA, J; GOPIRAJAH, C. Efeitos de retração e porosidade na transferência de calor e massa durante a secagem de batata. **Revista de Engenharia de Alimentos**. Vol. 144, Jan, P-119-128, 2015.

BEZERRA, C. V. B.; SILVA, L. H. M.; CORRÊA, D. F.; RODRIGUES, A. M. C. A modeling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of passion fruit peel. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 85, p. 750-755, 2015.

CORREA, P. C., OLIVEIRA, G. H. H., BOTELHO, F. M., GONELI, A. L. D., & CARVALHO, F. M. (2010). Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, 57(5), 595-601. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2010000500005>.

COSTA, L. M. et al. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; GONCALVES, D. N.; OLIVEIRA, D. E. C. Modelagem matemática da secagem de frutos de crambe em camada delgada. **Bioscience Journal**, v. 31, n. 2, p. 392-403, 2015.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. Applied regression analysis. **John Wiley & Sons**, 1998.

FACHINELLO, J.C.; NACHTIGAL, J.C. Situação da fruticultura no Brasil. In: **Introdução a Fruticultura**, cap.1. Embrapa, 2010.

FREITAS, B. S. M.; CAVALCANTE, M. D.; CAGNIN, C.; SILVA, R. M. da; PLACIDO, G. R.; OLIVEIRA, D. E. C. Physical-chemical characterization of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) foam-mat drying at diferente temperatures. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 430-435, 2018.

GONELI, A. L. D. et al. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

GUNHAN, T. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v.46, n.11-12, p.1667-79, 2005.

KASHANINEJAD, M. et al. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

JIDEANI VA & MPOTOKWANA SM (2009) Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, 92:182–188.

MACHADO, A, R, M, C. Obtenção de produtos a partir das folhas de *Copaifera langsdorffii* Desf.: otimização da extração e secagem em spray dryer utilizando planejamentos experimentais, Ribeirão Preto, 2011.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996. MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. 2008. 255p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2008.

MELONI, P. L. S. Desidratação de frutas e hortaliças. **Fortaleza: Instituto Frutal**, 2003. 87p.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v.66, n.4, p.513-518, 2005.

MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'éonard; *G. Pellegriniana* J. L.). **Thermochimica Acta, HigashiHiroshima**, v. 468, n. 3-4, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, D. E. C. DE; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; SOUSA, K. A.; SMANIOTTO, T. A. DE S. Mathematical modeling and thermodynamic properties for drying soybean grains. **African Journal of Agricultural Research**, v. 10, n. 1. p. 31-38, 2014.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02163.x>.

OLIVEIRA, M. T. R. et al. Avaliação de modelos matemáticos na descrição das curvas de secagem por convecção de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2012.

PESSOA, T.; GALDINO, P. O.; GURJÃO, G. C.; GURJÃO, F. F.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. Secagem convectiva de grãos de sorgo em camada fina por secador de leito fixo. **Revista Verde**, v. 6, n. 1, p. 247-255, jan./mar. 2011.

RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vignaangularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p. 171-178, 2010

SARAIVA, S, H. Efeito da temperatura na cinética de secagem em leito de espuma e na degradação de antocianina em morango. **Brazilian Journal of Food Technology**. Vol. 22, Campinas, 2019.

SILVA, J. K. D.; CAZARIN, C. B. B.; COLOMEU, T. C.; ZOLLNER, R. D. L.; JUNIOR, M. R. M. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Revista Cienc. Rural** vol.44 no.9 Santa Maria Sept. 2014.

SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S.; VELASCO, M. F.; SILVA, C. F.; VALE, L. S. R. Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of Cabacinha pepper fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 174-180, 2016.

SOARES, D. S. C.; SANTOS, J. T. S.; LIMA, L. A. L. C.; NUNES, T. P.; CHAVES, A. C. S. D.; OLIVEIRA JUNIOR, A. M. de. Avaliação dos modelos de processos de secagem da jabuticaba in natura com o uso de indicadores de desempenho. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza, CE, 2016.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (***Raphanus sativus* L.**), v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902011000400009>.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.

## **CAPÍTULO II. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DO MESOCARPO DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

### **RESUMO**

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) apresentam características relevantes para industrialização e possuem aroma característico e sabor levemente ácido, possui quantidades relevantes de vitamina A e C, vitamina B1 e B2. Objetivou-se, ajustar dados experimentais aos diferentes modelos matemáticos, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e determinar a energia de ativação para o mesocarpo de araticum submetido a diferentes condições de secagem. O mesocarpo dos frutos de araticum foi submetido a secagem em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. O modelo Page é o modelo indicado para representar a secagem do mesocarpo de araticum. A dependência do coeficiente de difusão efetivo do mesocarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem. A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

**Palavras-chave:** modelagem matemática, mesocarpo, Page.



## CHAPTER II. ADJUSTMENTS OF MATHEMATICAL MODELS IN THE ARATICUM MESOCARP (*Annona crassiflora*) DRYING.

### ABSTRACT

The araticum (*Annona crassiflora*) fruits have characteristics relevant for industrialization also have characteristic aroma and a slightly acidic flavor and relevant amounts of vitamin A and C, vitamin B1 and B2. The objective was to adjust experimental data to different mathematical models, as well as to evaluate the effective diffusion coefficient and to determine the activation energy for araticum mesocarp submitted to different drying conditions. The mesocarp of araticum fruits were dried at 40, 50, 60 and 70°C. The Page model is the model indicated to represent the araticum mesocarp drying. The dependence of the effective diffusion coefficient of araticum mesocarp in relation to the drying air temperature was satisfactorily represented by the Arrhenius expression. The linear model represented the effective diffusion coefficient as a function of the drying temperature. The evaluation of Gibbs' enthalpy, entropy and free energy, both enthalpy and entropy tend to decrease when the temperature rises.

**Key words:** mathematical modeling, mesocarp, Page.

### 4.1 INTRODUÇÃO

O araticunzeiro é uma espécie frutífera da família Annonaceae, nativa das regiões do Cerrado. Dependendo da região, é conhecido como pinha, ata, marolo, condessa, bruto ou cabeça-de-negro (RIBEIRO et al., 1996) e apresenta maior ocorrência em solos Latosso-Amarelo e Vermelho-Amarelo (NAVES, 1999).

Diversos pesquisadores destacaram a importância da utilização do mesocarpo (polpa) das frutas como resíduo industriais, a consumação deste produto é benéfica para a saúde, podendo ser considerado com alto potencial em valor nutricional, como ingrediente para a alimentação humana (FAVA et al., 2013). Nos últimos anos, houve aumento considerável em relação ao consumo de frutas mundialmente, fato relacionado a busca por melhoria na qualidade de vida, sendo que os consumidores estão

procurando consumir frutos *in natura* ou processados com maior valor nutricional. (BRITO et al., 2017).

O processo de secagem é um dos principais processos utilizados para a conservação de frutas e legumes, podendo causar alterações sensoriais, físicas, químicas e nutricionais que podem afetar os parâmetros de qualidade do produto e a aceitabilidade por parte do consumidor (CHEN et al., 2016; JIHÉNE et al, 2013).

É importante conhecer as alterações na composição química, dos nutrientes e das características de aplicação dos alimentos, que podem ser causadas pelos processos de desidratação, assim é possível definir o melhor método para a sua conservação (MICHALSKA et al., 2017).

Embasado no quão importante é o estudo do processo de secagem de produtos vegetais, objetivou-se ajustar dados experimentais a diferentes modelos matemáticos, utilizando alguns critérios para escolha do melhor modelo, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação para o mesocarpo de araticum em diferentes temperaturas de secagem.

## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS



### 4.2.1 Obtenção do fruto de Araticum

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) foram obtidos de araticunzeiros, em uma fazenda, localizada na zona rural do município de Montividiu, estado de Goiás, Brasil, provenientes da safra de 2017 da região centro-oeste de Goiás. Foram colhidos diretamente da planta e separados de acordo com o grau de maturação, em sacaria e encaminhados para o Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

Assim que, os frutos atingiram grau de maturação adequados, foram selecionados, retirados os pedúnculos, lavados em água corrente e sanitizações por imersão em hipoclorito de sódio 150 ppm L<sup>-1</sup> durante dez minutos, em seguida foram enxaguados para remoção do cloro residual. Os frutos foram submetidos a despolpação para a separação do epicarpo, acondicionadas em sacos de polietileno destinados ao congelamento (-20°C) para a conservação até o momento da secagem.

#### 4.2.2 Estudo da Secagem

A secagem do mesocarpo foi realizada nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, com umidade interna relativa de 34,0; 18,1; 11,4 e 7,0%, respectivamente.

Para a determinação das curvas de secagem e ajustes dos modelos, foi estabelecido o teor de água inicial 2,22 base seca (b.s) e teor de água final de 0,11 +/- 0,05 (b.s), respectivamente para mesocarpo e os teores de água do produto foram determinados em estufa a 105 ± 3°C, até massa constante, em três repetições (AOAC, 2012).

Os mesocarpos foram distribuídos homogeneamente e secos em bandejas sem perfurações, contendo 200 g de produto em delineamento inteiramente ao acaso, em três repetições.

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico foram utilizadas três repetições contendo 10 g, mantidas nas condições de secagem apontadas anteriormente e pesadas, periodicamente, até a massa permanecer constante.

#### 4.2.3 Modelagem Matemática da Secagem

Para a determinação das razões de teor de água do mesocarpo durante a secagem, utilizou-se a seguinte expressão:

$$RX = \frac{X^* - X_e^*}{X_i^* - X_e^*} \quad (1)$$

Em que:

RX: razão de teor de água, adimensional;

X<sup>\*</sup>: teor de água do produto (b.s.);

X<sub>i</sub><sup>\*</sup>: teor de água inicial do produto (b.s.);

X<sub>e</sub><sup>\*</sup>: teor de água de equilíbrio do produto (b.s.);

Para representação da secagem foram ajustados os modelos matemáticos empíricos frequentemente utilizados conforme descritos na (Tabela 5).

**Tabela 5** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem do mesocarpo de araticum.

Designação do modelo	Modelo	
$RX = 1 + a t + b t^2$	Wang e Sing	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k_1 \cdot t)$	Verma	(3)
$RX = \exp \left( \left( -a \cdot (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5} \right) / 2 \cdot b \right)$	Thompson	(4)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(5)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(6)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(7)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	Logarítmico	(8)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Henderson e Pabis	(9)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_o \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Henderson e Pabis modificado	(10)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	Exponencial de Dois Termos	(11)
$RX = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Dois Termos	(12)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Aproximação da Difusão	(13)

Em que:

t: tempo de secagem, h;

k, k<sub>o</sub>, k<sub>1</sub>: constantes de secagem, h<sup>-1</sup>;

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

RX: razão de teor de água, adimensional.

Os modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem foram ajustados por meio de análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, utilizando o programa estatístico. Foi adotado como critério para as aproximações iniciais dos coeficientes dos modelos os valores relatados na literatura para a modelagem de outros produtos agrícolas. Para determinar o grau de ajuste para cada temperatura de secagem, foi considerada a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando o

nível de 5% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), os valores do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE), o teste de *Qui-quadrado* ( $\chi^2$ ) ao nível de significância de 5% e o intervalo de confiança a 95% ( $P < 0,05$ ), de acordo com Mohapatrae Rao (2005).

$$P = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{Y - \hat{Y}}{Y} \right| \quad (14)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (15)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (16)$$

Em que:

P: Erro médio relativo (%);

N: número de observações experimentais;

Y: valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$ : valor estimado pelo modelo;

SE: Erro médio estimado; e

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

#### 4.2.4 Coeficiente de Difusão Efetivo e Energia de Ativação

O coeficiente de difusão efetivo para as diversas condições de secagem foi determinado conforme modelo baseado na teoria de difusão líquida, segundo lei de Fick, com a solução analítica para a forma geométrica de placa plana para o mesocarpo, com aproximação de oito termos (Equação 17):

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \left( \frac{8}{\pi^2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi \cdot D \cdot t}{4} \cdot \left( \frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (17)$$

Em que:

RX: razão de teor de água do produto (adimensional);

n: número de termos;

D: coeficiente de difusão efetivo ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );

S: área da superfície do mesocarpo, ( $\text{m}^2$ );

V: volume do mesocarpo, ( $\text{m}^3$ ).

Para a determinação da área superficial do mesocarpo foram consideradas as medidas de comprimento e largura das bandejas no início da secagem. Foram feitas medições da espessura de quinze pontos na bandeja de secagem, com auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, com posse dos dados médios da espessura e da área superficial do mesocarpo foi possível o cálculo do volume, conforme a equação a seguir:

$$V = S \cdot e \quad (18)$$

Em que,

e: espessura do mesocarpo (m);

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo e a elevação da temperatura do ar de secagem foi descrita por meio da equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{ab}}\right) \quad (19)$$

Em que,

D: coeficiente de difusão efetivo ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

$D_0$ : fator pré-exponencial ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

$E_a$ : energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ );

R: constante universal dos gases, ( $8,134 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ); e

$T_{ab}$ : temperatura absoluta, (K).

#### 4.2.5 Propriedades Termodinâmicas da Secagem

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem do epicarpo do araticum foram obtidas pelo método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009):

$$\Delta H = E_a - R \cdot T \quad (20)$$

$$\Delta S = R \cdot \left( \ln k - \ln \frac{k_B}{h_p} \right) - \ln T_{\text{abs}} \quad (21)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{abs}} \cdot \Delta S \quad (22)$$

Em que,

$\Delta H$  = entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$\Delta S$  = entropia ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ );

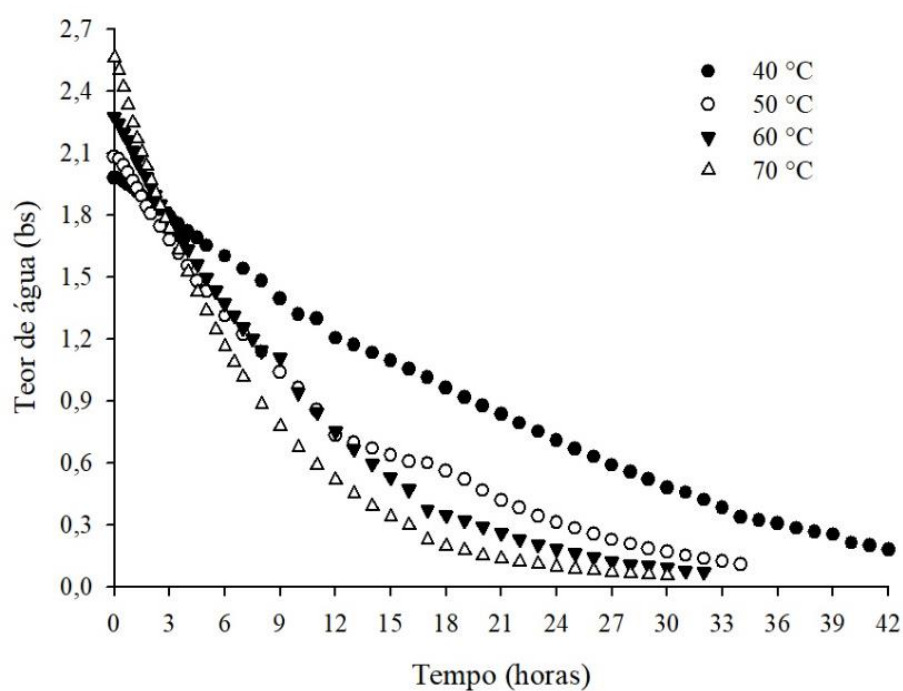
$k_B$  = constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ); e

$h_p$  = constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ ).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 Cinética da Secagem do Mesocarpo

Nota-se que os tempos de secagem foram de 42, 34, 32 e 30 horas e os teores de água iniciais foram de 2,22 (b.s) e 68,98 (b.u) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente para mesocarpos de araticum, até a secagem final de 0,11 (b.s), (Figura 5). O tempo de secagem reduz com o aumento da temperatura de secagem e este comportamento foi observado por Alves et al. (2016) para a secagem de polpa de abacate em camada de espuma.



**Figura 5.** Teor de água do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

**Tabela 6.** Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*).

Modelos	40°C			50°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,0078	1,577	0,9994	0,0290	16,571	0,9929
Verma	0,0178	7,247	0,9970	0,0151	10,362	0,9981
Thompson	0,0401	16,950	0,9846	0,0200	13,950	0,9966
Page	0,0183	7,241	0,9968	0,0145	8,423	0,9982
Newton	0,0397	16,947	0,9846	0,0198	13,943	0,9966
Midilli	0,0071	2,068	0,9995	0,0127	3,801	0,9987
Logarítmico	0,0070	2,021	0,9995	0,0128	4,649	0,9986
Henderson e Pabis	0,0340	14,487	0,9890	0,0128	11,613	0,9978
Exponencial de Dois Termos	0,0401	16,947	0,9846	0,0200	13,944	0,9966
Dois Termos	0,0347	14,487	0,9890	0,0145	8,354	0,9983
Aproximação da Difusão	0,0178	7,247	0,9970	0,0151	10,371	0,9981
Modelo	60°C			70°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,0172	17,338	0,9975	0,0530	64,795	0,9758
Verma	0,0107	7,194	0,9991	0,0041	5,330	0,9999
Thompson	0,0296	28,536	0,9926	0,0081	8,450	0,9994
Page	0,0125	8,465	0,9987	0,0046	3,361	0,9998
Newton	0,0293	28,530	0,9926	0,0080	8,442	0,9994
Midilli	0,0097	4,664	0,9992	0,0155	12,861	0,9981
Logarítmico	0,0128	10,464	0,9987	0,0046	6,155	0,9998
Henderson e Pabis	0,0242	22,663	0,9951	0,0066	6,624	0,9996
Exponencial de Dois Termos	0,0296	28,530	0,9926	0,0081	8,442	0,9994



Dois Termos	0,0248	22,650	0,9951	0,0039	3,114	0,9999
Aproximação da Difusão	0,0124	10,582	0,9987	0,0041	5,330	0,9999

Observa-se na Tabela 6 que todos os modelos para ambas as condições de secagem apresentaram valores do erro médio estimado (SE) baixos, próximos de zero, que representa bom ajuste do modelo sendo o menor valor de 0,0039 e o maior valor de 0,0401 para os modelos Dois Termos e Thompson, respectivamente.

Para todos os modelos, foram encontrados valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,9758 para as condições de secagem. O modelo Midilli apresentou os maiores valores do coeficiente de determinação para as temperaturas de 40, 50 e 60°C e os modelos Verma, Dois Termos e Aproximação da Difusão para a temperatura de 70°C.

Ainda na Tabela 5, em relação ao erro médio relativo (P), apenas o modelo de Page apresentou valores de P menor que 10% para todas as condições de secagem.

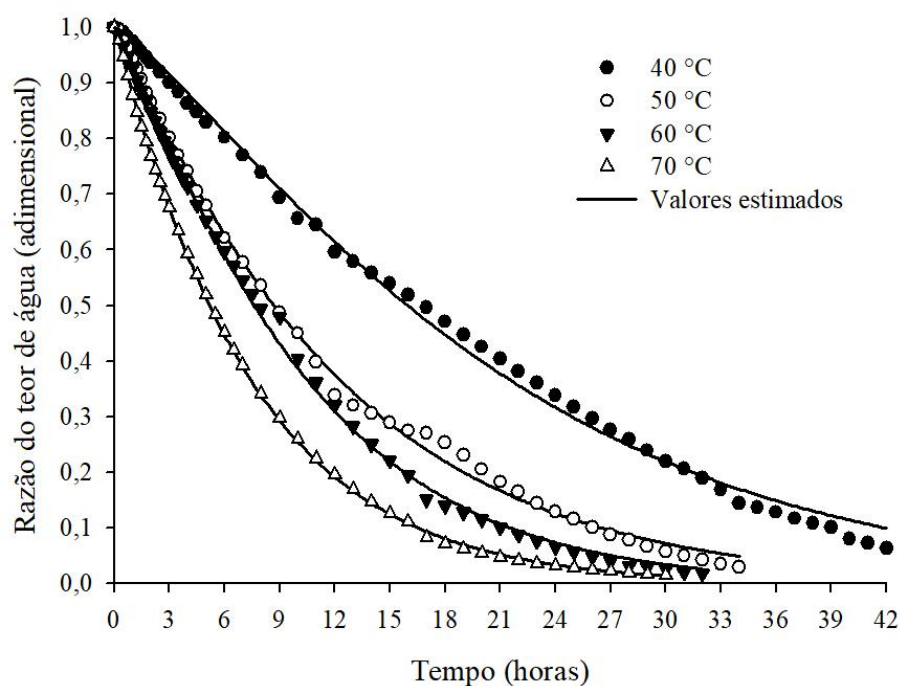
A Tabela 7 apresenta os valores do teste de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) obtidos para os diferentes modelos ajustados às curvas de secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*), percebe-se que todos os modelos apresentaram valores baixos, sendo que quanto menor este valor melhor o ajuste do modelo as condições, como foi ressaltado por Günhan et al. (2005). Nota-se que o menor valor de 0,000015 e o maior valor de 0,002810 para os modelos Dois Termos e Wang e Singh, respectivamente, na temperatura de 70°C.

**Tabela 7.** Valores para o teste de *Qui-quadrado* ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas.

Modelos	40°C	50°C	60°C	70°C
Wang e Singh	0,000061	0,000840	0,000297	0,002810
Verma	0,000316	0,000228	0,000113	0,000017
Thompson	0,001609	0,000402	0,000879	0,000065
Page	0,000336	0,000209	0,000156	0,000021
Newton	0,001577	0,000392	0,000860	0,000063
Midilli	0,000050	0,000160	0,000094	0,000240
Logarítmico	0,000049	0,000163	0,000163	0,000022
Henderson e Pabis	0,001158	0,000163	0,000587	0,000044

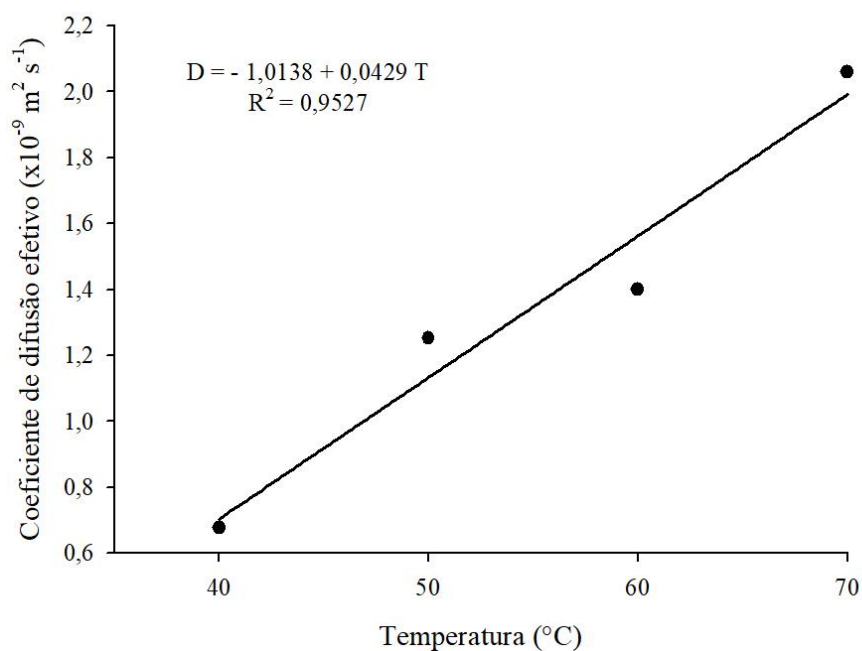
Exponencial de dois termos	0,001609	0,000402	0,000878	0,000065
Dois termos	0,001206	0,000209	0,000615	0,000015
Aproximação da difusão	0,000316	0,000228	0,000154	0,000017

Assim, verifica-se que o modelo de Page pode ser utilizado para representar a secagem do mesocarpo de araticum nas temperaturas utilizadas neste trabalho. Na Figura 6, estão representados a razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem do mesocarpo de araticum durante o período de secagem em diferentes temperaturas. O modelo de Page pode ser considerado o mais adequado, visto que este modelo necessita somente da estimativa de dois parâmetros para ser estimado.



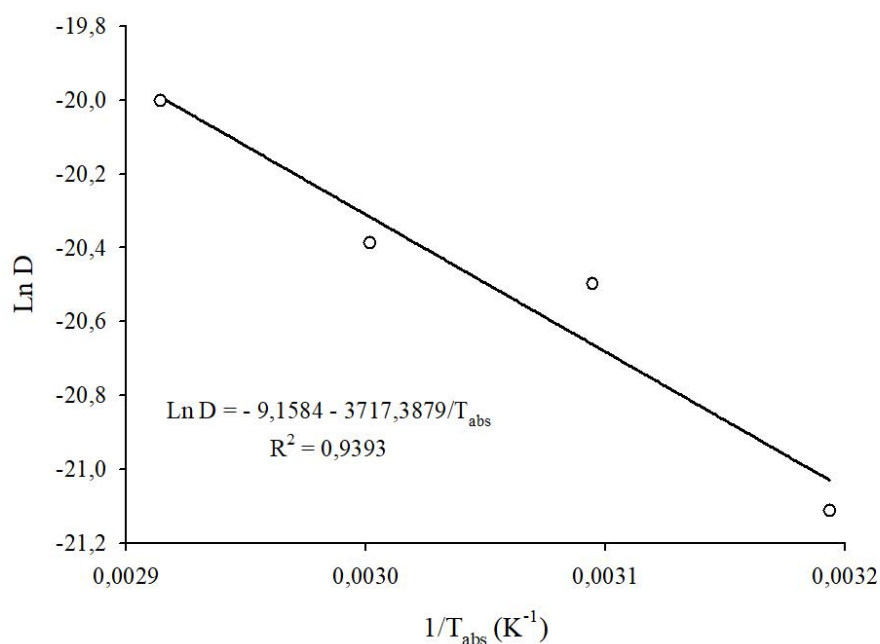
**Figura 6** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

Silva et. al. (2017) avaliando o processo de secagem de cenouras em temperaturas de 50 e 80°C, verificou-se que o modelo de Page foi bem ajustado aos dados experimentais obtidos em estudo. Do mesmo modo Soares et al. (2014) selecionou o modelo de Page para prever a curva de secagem de frutos de jaca na temperatura de 50°C.



**Figura 7** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 $^{\circ}\text{C}$ .

Valores do coeficiente de difusão efetivo para o mesocarpo de araticum, após a secagem em diferentes condições de ar (Figura 7). Os valores do coeficiente de difusão obtidos foram de  $0,677 \times 10^{-9}$ ;  $1,252 \times 10^{-9}$ ;  $1,400 \times 10^{-9}$  e  $2,059 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as temperaturas de 40; 50; 60 e 70 $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Verifica-se que o coeficiente de difusão efetivo do mesocarpo de araticum aumenta com o incremento da temperatura do ar de secagem, como verificado por vários pesquisadores (ALMEIDA et al., 2009; SILVA et al., 2014; PESSOA et al., 2011).



**Figura 8** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Nota-se que o modelo linear representou satisfatoriamente o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem, com alto coeficiente de determinação (0,9393). A difusividade depende da temperatura do ar de secagem, ou seja, quanto maior a temperatura do ar de secagem, menor a resistência do mesocarpo à remoção de água, e maior será a difusividade (OLIVEIRA et al., 2012).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo do mesocarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius (Figura 8). A energia de ativação para o processo de secagem do mesocarpo foi de 32,906 kJ mol<sup>-1</sup> para a faixa de temperatura estudada. 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).

Na literatura, encontram-se valores da energia de ativação para diversos produtos agrícolas: crambe 37,07 kJ mol<sup>-1</sup> (COSTA et al., 2011); nabo forrageiro 24,78 kJ mol<sup>-1</sup> (SOUSA et al., 2011); Feijão adzuki 38,94 kJ mol<sup>-1</sup> (RESENDE et al., 2010). Segundo Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para produtos agrícolas varia entre

12,7 a 110 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim, o valor obtido no presente trabalho encontra-se dentro desta faixa.

**Tabela 8** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*).

Temperatura (°C)	Propriedades termodinâmicas		
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
40	28038,51	-169,17	81014,60
50	27946,93	-169,43	82699,19
60	27855,34	-169,69	84386,35
70	27763,76	-169,93	86076,00

Na avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, nota-se que tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura (Tabela 8). Segundo Oliveira et al. (2010) menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem. Este presente trabalho apresentou menores valores de entalpia para maiores temperaturas de secagem, isso indica que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Os valores de entalpia para o processo de secagem do mesocarpo de araticum foram de 28.038,51; 27.946,93; 27.855,34 e 27.763,76 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Segundo Goneli et al. (2010) a entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante o processo natural em sistema isolado. O fato dos valores de entropia caírem drasticamente quando se aumenta a temperatura, deve-se a maior excitação das moléculas de água dentro do produto. Os valores de entropia foram de -169,17; -169,43; -169,69; -169,93 para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente. Os valores negativos de entropia foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

Nkolo Meze'e et al. (2008) relatam que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Com a elevação da

temperatura a energia livre de Gibbs aumentou e seus valores foram positivos. Segundo Corrêa (2010) isso indica que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea. Os valores encontrados foram de 81.014,60; 82.699,19; 84.386,35 e 86.076,00 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

#### 4.4 CONCLUSÃO

O tempo de secagem do mesocarpo de araticum diminui com o aumento da temperatura.

O modelo Page é o modelo indicado, apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da secagem do mesocarpo de araticum (*Annona crassiflora*) nas diferentes condições de secagem.

A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem.

A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

Quanto maior a temperatura utilizada para secagem do mesocarpo de araticum menor o valor da difusividade, ou seja, menor a resistência a retirada de água. E, a baixa energia de ativação demonstra certa facilidade de migração da água para o exterior do produto.

#### 4.5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U. C. Avaliação tecnológica de sementes de feijão adzuki (*Vigna angularis*), sob várias condições de secagem. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola**, 38., 2009b, Juazeiro (BA)/Petrolina (PE). Anais. Juazeiro (BA)/Petrolina (PE): SBEA, 2009b. CD Rom.

ALVES, J. J. L.; RODOVALHO, R. S. Cinética de secagem em camada de espuma da polpa de abacate cv Quintal (*Persea Americana Mill*). **Revista Agrotecnologia**, v. 6, n. 1, p. 86-99, 2016.

AOAC; Methods Committee Guidelines for Validation of Microbiological Methods for Food and Environmental Surfaces, **AOAC International**, 2012.

BRITO, A. L. B.; OLIVEIRA, A. F.; NOGUEIRA, A. R. A.; PESSOA, A. G. G, PONTES, L. F. B. L. Determination of inorganic constituents and physicochemical characterization of functional flour samples. **Microchemical Journal**, v. 132, n. 1, p. 112–118, 2017.

CHEN, X.; LI, X.; MAO, X.; HUANG, H.; MIAO, J.; GAO, W. Study on the effects of different drying methods on physicochemical properties, structure, and in vitro digestibility of *Fritillaria thunbergii* Miq. (Zhebeimu) flours. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, n. 1, p. 266–274, 2016.

CORREA, P. C., OLIVEIRA, G. H. H., BOTELHO, F. M., GONELI, A. L. D., & CARVALHO, F. M. (2010). Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, 57(5), 595-601. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2010000500005>.

COSTA, L. M. et al. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.

FAVA, F.; ZANAROLI, G.; VANNINI, L.; GUERZONI, E.; BORDONI, A.; VIAGGI, D.; ROBERTSON, J.; WALDRON, K.; BALD, C.; ESTURO, A.; TALENS, C.; TUEROS, I.; CEBRIÁN, M.; SEBŐK, A.; KUTI, T.; BROEZE, J.; MACIAS, M.; BRENDLE, H. G. New advances in the integrated management of food processing byproducts in Europe: sustainable exploitation of fruit and cereal processing by-products with the production of new food products (NAMASTE EU). **New Biotechnology**, v. 30, n. 6, p. 647–655, 2013.

GONELI, A. L. D. et al. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

GUNHAN, T. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v.46, n.11-12, p.1667-79, 2005.

JIHÉNE, L.; AMIRA, T.; SABER, C.; FETHI, Z. Impact of Infra-red drying temperature on total phenolic and flavonoid contents, on antioxidant and antibacterial activities of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe). **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 6, n. 5, p. 38-46, 2013.

JIDEANI VA & MPOTOKWANA SM (2009) Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, 92:182–188.

KASHANINEJAD, M. et al. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

MICHALSKA, A.; WOJDYŁO, A.; ŁYSIAK, G. P, LECH, K.; FIGIEL, A. Functional relationships between phytochemicals and drying conditions during the processing of blackcurrant pomace into powders. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 5, p. 1340– 1348, 2017.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v.66, n.4, p.513-518, 2005. Mohapatra D & Rao PS (2005) A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, 66:513-518.

MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NAVES, R.V. Espécies frutíferas nativas do cerrado de Goiás: caracterização e influências do clima e dos solos. 1999. 206 f. Tese (Doutorado), **Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia**, 1999.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* J. L.). **Thermochimica Acta, HigashiHiroshima**, v. 468, n. 3-4, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02163.x>.

OLIVEIRA, M. T. R. et al. Avaliação de modelos matemáticos na descrição das curvas de secagem por convecção de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2012.

PESSOA, T.; GALDINO, P. O.; GURJÃO, G. C.; GURJÃO, F. F.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. Secagem convectiva de grãos de sorgo em camada fina por secador de leito fixo. **Revista Verde**, v. 6, n. 1, p. 247-255, jan./mar. 2011.

RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vignaangularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p. 171-178, 2010

SILVA, J. K. D.; CAZARIN, C. B. B.; COLOMEU, T. C.; ZOLLNER, R. D. L.; JUNIOR, M. R. M. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Revista Cienc. Rural** vol.44 no.9 Santa Maria Sept. 2014.

SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S.; VELASCO, M. F.; SILVA, C. F.; VALE, L. S. R. Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of Cabacinha pepper fruits. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 174-180, 2016.

SOARES, D. S. C.; COSTA, D. G.; SANTOS, J. T. S.; ABUD, A. K. S.; NUNES, T. P.; OLIVEIRA Júnior. The use of performance indicators for evaluating models of drying jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.): Page, Midilli, and Lewis. **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**, v. 8, n. 2, 2014.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (***Raphanus sativus* L.**), v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902011000400009>.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.



### **CAPÍTULO III. AJUSTES DE MODELOS MATEMÁTICOS NA SECAGEM DA SEMENTE DE ARATICUM (*Annona crassiflora*)**

#### **RESUMO**

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) apresentam características relevantes para industrialização e possuem aroma característico e sabor levemente ácido, possuem quantidades relevantes de vitamina A e C, vitamina B1 e B2. Objetivou-se, ajustar dados experimentais aos diferentes modelos matemáticos, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e determinar a energia de ativação para a semente de araticum submetido a diferentes condições de secagem. A semente dos frutos de araticum foi submetido a secagem em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. Os modelos de Midilli, Logarítmico e Dois Termos podem ser utilizados para representar a secagem do epicarpo de araticum, sendo o modelo de Midilli o indicado. O modelo Page é o modelo indicado para representar a secagem do mesocarpo de araticum. Os modelos de Thompson, Page, Midilli, Logarítmico, Exponencial de Dois Termos, Dois Termos e Aproximação da Difusão podem ser utilizados para representar a secagem de sementes de araticum, sendo o modelo de Page o indicado para representar a secagem. A dependência do coeficiente de difusão efetivo da semente de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem. A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

**Palavras-chave:** modelagem matemática, Page, Midilli.

### CHAPTER III. ADJUSTMENTS OF MATHEMATICAL MODELS IN THE ARATICUM SEED (*Annona crassiflora*) DRYING

#### ABSTRACT

The araticum (*Annona crassiflora*) fruits have relevant characteristics for industrialization, also have a characteristic aroma and a slightly acid flavor and relevant amounts of vitamin A and C, vitamin B1 and B2. The objective was to adjust experimental data to different mathematical models, as well as to evaluate the effective diffusion coefficient and to determine the activation energy for the araticum seed submitted to different drying conditions. The araticum fruits seeds were subjected to temperatures of 40, 50, 60 and 70°C. The Midilli, Logarithmic and Two Terms models can be used to represent the araticum epicarp drying, being indicated the Midilli model. The Page model is the model indicated to represent the araticum mesocarp drying. The Thompson, Page, Midilli, Logarithmic, Two Term Exponential, Two Terms and Diffusion Approximation models can be used to represent the araticum seeds drying, being the Page model indicated to represent drying. The dependence of the effective diffusion coefficient of the araticum seed in relation to the drying air temperature was satisfactorily represented by the Arrhenius expression. The linear model represented the effective diffusion coefficient as a function of the drying temperature. The evaluation of Gibbs' enthalpy, entropy and free energy, both enthalpy and entropy tend to decrease when the temperature rises.

**Key words:** mathematical modeling, Page, Midilli.

#### 5.1 INTRODUÇÃO

O araticunzeiro é uma planta originária da América Tropical e no Brasil ocorrem em diversos estados. Dependendo da região, é chamado de pinha, ata, marolo, condessa, bruto, cabeça-de-negro, entre outros (FACHINELLO et al., 2010).

Pimenta et al., (2014) descreve o araticunzeiro como uma planta com potencial para utilização em sistemas de produção agrícola e continua a ser explorado economicamente, sendo conhecido e consumido somente nas regiões de ocorrência natural. É considerada ainda, uma planta não domesticada, de polinização cruzada. Silva et al., (1994) caracteriza que seus frutos são consumidos na forma *in natura* e principalmente na forma de bolachas, geleias, sucos, licores, bolos, sorvete, doces, entre diversas outras receitas.

Os resíduos de frutos como o epicarpo e sementes, podem apresentar maior valor nutricional do que o seu respectivo mesocarpo. O processamento de resíduos de frutos em forma de farinha reduz o volume, por causa da retirada de água livre pelo processo de secagem ou de liofilização, provocando redução das reações químicas e microbiológicas, produzindo desta forma um alimento seguro para consumo humano (SOQUETTA et al., 2016).

Os frutos do cerrado ocupam lugar de destaque, pois apresentam características sensoriais altamente apreciadas pela população. Esses frutos, fonte de energia, açúcares e micronutrientes, são capazes de contribuir para obtenção de uma dieta variada e rica em nutrientes (CARDOSO, 2011).

O processo de secagem é de suma importância na tecnologia que permite a produção de produtos alimentícios de alta qualidade, sendo que permite a preservação das propriedades físicas e químicas e reduz o teor de água a níveis seguros de armazenamento, e desta forma o produto pode ser utilizado em épocas que não têm a produção do fruto (RESENDE et al., 2018)

Embasado no quão importante é o estudo do processo de secagem de produtos vegetais, objetivou-se ajustar dados experimentais a diferentes modelos matemáticos, utilizando alguns critérios para escolha do melhor modelo, bem como avaliar o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação para a semente de araticum em diferentes temperaturas de secagem.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS



### 5.2.1 Obtenção do fruto de Araticum

Os frutos de araticum (*Annona crassiflora*) foram obtidos de araticunzeiros, em uma fazenda, localizada na zona rural do município de Montividiu, estado de Goiás, Brasil, provenientes da safra de 2017 da região centro-oeste de Goiás. Foram colhidos diretamente da planta e separados de acordo com o grau de maturação, em sacaria e encaminhados para o Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

Assim que, os frutos atingiram grau de maturação adequados, foram selecionados, retirados os pedúnculos, lavados em água corrente e sanitizações por imersão em hipoclorito de sódio 150 ppm L<sup>-1</sup> durante dez minutos, em seguida foram enxaguados para remoção do cloro residual. Os frutos foram submetidos a despolpação para a separação do epicarpo, acondicionadas em sacos de polietileno destinados ao congelamento (-20°C) para a conservação até o momento da secagem.

### 5.2.2 Estudo da Secagem

A secagem da semente foi realizada nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, com umidade interna relativa de 34,0; 18,1; 11,4 e 7,0%, respectivamente.

Para a determinação das curvas de secagem e ajustes dos modelos, foi estabelecido o teor de água inicial 0,37 base seca (b.s) e teor de água final de 0,04 +/- 0,02 (b.s), respectivamente para mesocarpo e os teores de água do produto foram determinados em estufa a 105 ± 3°C, até massa constante, em três repetições (AOAC, 2012).

Os mesocarpos foram distribuídos homoganeamente e secos em bandejas sem perfurações, contendo 200 g de produto em delineamento inteiramente ao acaso, em três repetições.

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico foram utilizadas três repetições contendo 10 g, mantidas nas condições de secagem apontadas anteriormente e pesadas, periodicamente, até a massa permanecer constante.

### 5.2.3 Modelagem Matemática da Secagem

Para a determinação das razões de teor de água da semente durante a secagem, utilizou-se a seguinte expressão:

$$RX = \frac{X^* - X_e^*}{X_i^* - X_e^*} \quad (1)$$

Em que:

RX: razão de teor de água, adimensional;

$X^*$  : teor de água do produto (b.s.);

$X_i^*$  : teor de água inicial do produto (b.s.);

$X_e^*$  : teor de água de equilíbrio do produto (b.s.);

Para representação da secagem foram ajustados os modelos matemáticos empíricos frequentemente utilizados conforme descritos na (Tabela 9).

**Tabela 9** - Modelos matemáticos utilizados para predição da secagem da semente de araticum.

Designação do modelo	Modelo	
$RX = 1 + a t + b t^2$	Wang e Sing	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k_1 \cdot t)$	Verma	(3)
$RX = \exp\left(\left(\frac{-a - (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5}}{2 \cdot b}\right)\right)$	Thompson	(4)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(5)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(6)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(7)

$$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c \quad \text{Logarítmico} \quad (8)$$

$$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{Henderson e Pabis} \quad (9)$$

$$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \text{Henderson e Pabis modificado} \quad (10)$$

$$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \exp(-k \cdot a \cdot t) \quad \text{Exponencial de Dois Termos} \quad (11)$$

$$RX = a \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \text{Dois Termos} \quad (12)$$

$$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t) \quad \text{Aproximação da Difusão} \quad (13)$$

Em que:

t: tempo de secagem, h;

k, k<sub>0</sub>, k<sub>1</sub>: constantes de secagem, h<sup>-1</sup>;

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

RX: razão de teor de água, adimensional.

Os modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem foram ajustados por meio de análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, utilizando o programa estatístico. Foi adotado como critério para as aproximações iniciais dos coeficientes dos modelos os valores relatados na literatura para a modelagem de outros produtos agrícolas. Para determinar o grau de ajuste para cada temperatura de secagem, foi considerada a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando o nível de 5% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), os valores do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE), o teste de Qui-quadrado (χ<sup>2</sup>) ao nível de significância de 5% e o intervalo de confiança a 95% (P<0,05), de acordo com Mohapatrae Rao (2005).

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (14)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (15)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (16)$$

Em que:

P: Erro médio relativo (%);

N: número de observações experimentais;

Y: valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$ : valor estimado pelo modelo;

SE: Erro médio estimado; e

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

#### 5.2.4 Coeficiente de Difusão Efetivo e Energia de Ativação

Para descrever a difusão líquida da semente foi utilizado o modelo com a solução analítica para a forma geométrica de cilindro infinito, com aproximação de oito termos (Equação 19):

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left[-\frac{\lambda_n^2 \cdot D \cdot t}{4} \cdot \left(\frac{2}{r}\right)^2\right] \quad (19)$$

Em que:

RX: razão do teor de água (adimensional);

$\lambda_n$ : raízes da equação de Bessel de ordem zero;

n: número de termos;

D: coeficiente de difusão efetivo ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

t: tempo de secagem (s); e

r: raio equivalente (m).

Os raios equivalentes das sementes foram determinados pela seguinte expressão (Equação 20):

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_s}{4 \cdot \pi}} \quad (20)$$

Em que:

$V_s$ : volume da semente ( $m^3$ );

O volume de cada semente ( $V_s$ ) foi obtido pela medição dos três eixos ortogonais (comprimento, largura e espessura), em quinze unidades, no final da secagem, com auxílio de um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm, de acordo com a seguinte expressão (Equação 21):

$$V_s = \frac{\pi \cdot A \cdot B \cdot C}{6} \quad (21)$$

Em que:

A: comprimento (m);

B: largura (m); e

C: espessura (m).

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo e a elevação da temperatura do ar de secagem foi descrita por meio da equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{ab}}\right) \quad (22)$$

Em que,

D: coeficiente de difusão efetivo ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

D<sub>0</sub>: fator pré-exponencial ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );;

E<sub>a</sub>: energia de ativação ( $kJ \cdot mol^{-1}$ );

R: constante universal dos gases, ( $8,134 \cdot kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$ ); e

T<sub>ab</sub>: temperatura absoluta, (K).

### 5.2.5 Propriedades Termodinâmicas da Secagem

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem do epicarpo, mesocarpo e semente do araticum foram obtidas pelo método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009):

$$\Delta H = E_a - R \cdot T \quad (23)$$

$$\Delta S = R \cdot \left( \ln k - \ln \frac{k_B}{h_p} \right) - \ln T_{abs} \quad (24)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_{abs} \cdot \Delta S \quad (25)$$

Em que,

$\Delta H$  = entalpia ( $J \cdot mol^{-1}$ );

$\Delta S$  = entropia ( $J \cdot mol^{-1}$ );

$\Delta G$  = energia livre de Gibbs ( $J \cdot mol^{-1}$ );

k<sub>B</sub> = constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \cdot J \cdot K^{-1}$ ); e

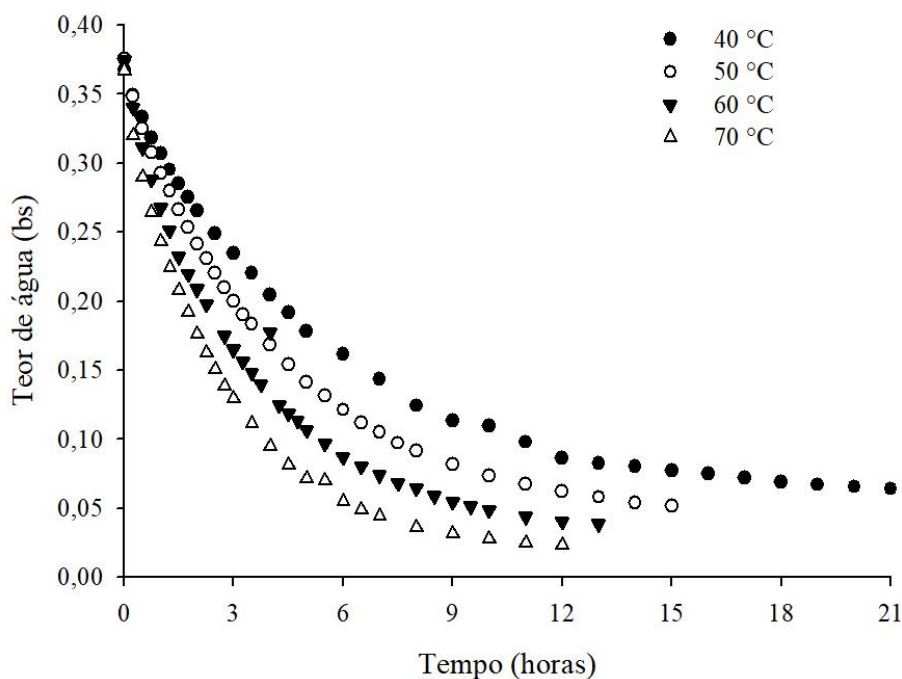
h<sub>p</sub> = constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \cdot J \cdot s^{-1}$ ).



## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Cinética da Secagem da Semente

Verifica-se que os tempos de secagem foram de 21, 15, 13 e 12 horas e os teores de água iniciais foram de 0,37 (b.s) e 27,06 (b.u) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente para sementes de araticum, até a secagem final de 0,04 (b.s), (Figura 9). Leite et al. (2019), estudando a secagem de sementes germinadas de jaca em diferentes condições de temperatura e velocidade do ar, verificou-se que o tempo de secagem reduz com o aumento da temperatura e velocidade do ar. Quequeto et al. (2019), estudando a secagem de sementes de noni em diferentes condições de secagem, observaram o mesmo comportamento.



**Figura 9.** Teor de água da semente de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

**Tabela 10.** Parâmetros estatísticos para os modelos de secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*).

Modelos	40°C			50°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,0551	16,231	0,9652	0,0552	15,837	0,9573
Verma	0,0098	2,051	0,9989	0,0365	12,064	0,9819
Thompson	0,0127	4,315	0,9981	0,0079	2,242	0,9991
Page	0,0179	6,357	0,9963	0,0107	3,704	0,9984
Newton	0,0426	15,219	0,9784	0,0353	12,064	0,9819
Midilli	0,0062	1,483	0,9984	0,0035	0,584	0,9998
Logarítmico	0,0074	1,490	0,9994	0,0070	0,938	0,9904
Henderson e Pabis	0,0339	11,360	0,9994	0,0070	8,350	0,9904
Exponencial de Dois Termos	0,0200	7,201	0,9954	0,0125	4,123	0,9978
Dois Termos	0,0076	1,478	0,9994	0,0063	0,968	0,9995
Aproximação da Difusão	0,0098	2,051	0,9989	0,0086	1,778	0,9990
Modelo	60°C			70°C		
	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)	SE (decimal)	P (%)	R <sup>2</sup> (decimal)
Wang e Sing	0,0697	23,920	0,9288	0,0850	42,784	0,9093
Verma	0,0417	14,204	0,9753	0,0304	16,700	0,9889
Thompson	0,0233	3,620	0,9921	0,0103	4,069	0,9987
Page	0,0222	4,104	0,9928	0,0080	5,157	0,9992
Newton	0,0404	14,203	0,9753	0,0291	16,700	0,9889
Midilli	0,0227	3,151	0,9930	0,0062	2,391	0,9996
Logarítmico	0,0255	2,808	0,9908	0,0115	2,759	0,9984
Henderson e Pabis	0,0320	10,016	0,9850	0,0211	11,906	0,9944
Exponencial de Dois Termos	0,0232	5,817	0,9921	0,0107	6,397	0,9986
Dois Termos	0,0233	4,978	0,9926	0,0100	4,063	0,9988
Aproximação da Difusão	0,0229	5,012	0,9926	0,0109	6,434	0,9980

Observa-se na Tabela 10, que todos os modelos para ambas as condições de secagem apresentaram valores do erro médio estimado (SE) baixos, e representa bom ajuste ao modelo. Para todos os modelos, com exceção do modelo Wang e Singh, Verma, Newton e Henderson e Pabis, foram encontrados valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,99, em todas as condições de secagem. Sendo o modelo de Midilli o que obteve os maiores valores de coeficiente de determinação.

Ainda na Tabela 8, em relação ao erro médio relativo (P), foram encontrados valores menores que 10% para as condições de secagem nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, para os modelos Thompson, Page, Midilli, Logarítmico, Exponencial de Dois Termos, Dois Termos e Aproximação da Difusão. Mohapatra e Rao (2005) indicam que esta é uma condição que determina bom ajuste do modelo as condições de secagem.

A Tabela 9 apresenta os valores do teste de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) obtidos para os diferentes modelos ajustados às curvas de secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*), percebe-se que todos os modelos apresentaram valores baixos, sendo que quanto menor este valor melhor o ajuste do modelo as condições, relatado por Günhan et al. (2005).

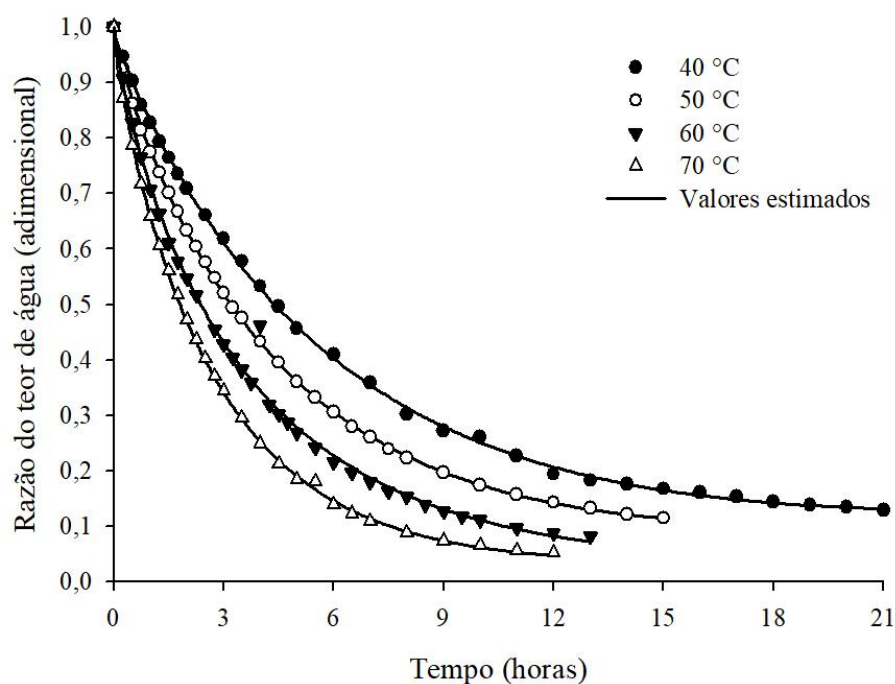
**Tabela 11.** Valores para o teste de *Qui-quadrado* ( $\chi^2$ , decimal) durante a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) em diferentes temperaturas

Modelos	40°C	50°C	60°C	70°C
Wang e Singh	0,003035	0,003045	0,004861	0,007231
Verma	0,000096	0,001334	0,001741	0,000922
Thompson	0,000162	0,000062	0,000542	0,000106
Page	0,000320	0,000114	0,000491	0,000065
Newton	0,001818	0,001245	0,001633	0,000848
Midilli	0,000038	0,000012	0,000514	0,000038
Logarítmico	0,000055	0,000049	0,000649	0,000131
Henderson e Pabis	0,001147	0,000049	0,001024	0,000447
Exponencial de dois termos	0,000398	0,000155	0,000540	0,000114
Dois termos	0,000057	0,000040	0,000541	0,000100
Aproximação da difusão	0,000096	0,000074	0,000524	0,000119

Os modelos de Thompson, Page, Midilli, Logarítmico, Exponencial de Dois Termos, Dois Termos e Aproximação da Difusão podem ser utilizados para representar

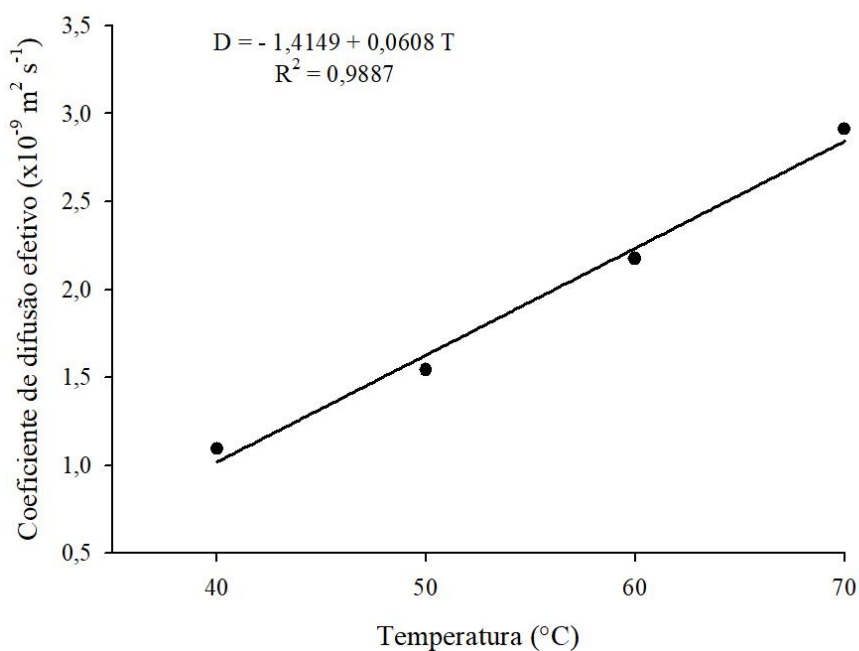
a secagem de sementes de araticum, sendo o modelo de Page o indicado para representar a secagem em função da sua simplicidade.

Na Figura 10, estão representados a razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo de Page para a secagem da semente de araticum durante o período de secagem em diferentes temperaturas.



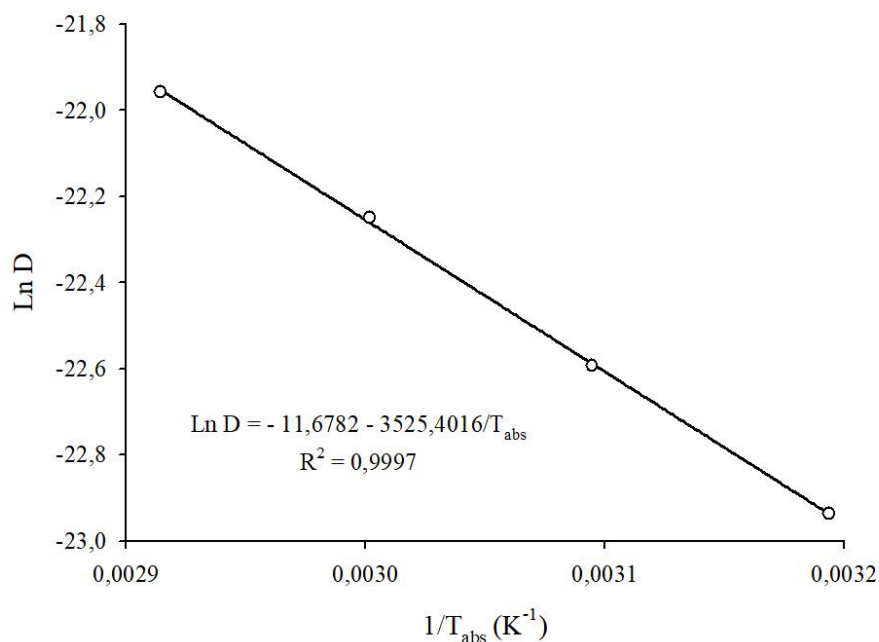
**Figura 10** – Razão do teor de água experimentais e estimados pelo modelo do Page para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) durante o período de secagem em diferentes temperaturas.

Carvalho et al. (2018), verificaram que todos os modelos analisados são capazes de representar a secagem do grão de girassol, entretanto o modelo de Page foi escolhido como melhor pela sua maior simplicidade. Já Leite et al. (2019) e Quequeto et al. (2019), verificaram que o modelo Dois Termos foi o modelo que apresentou os melhores parâmetros para a secagem de sementes germinadas de jaca e sementes de noni, respectivamente.



**Figura 11** - Coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Valores do coeficiente de difusão efetivo para a semente de araticum, após a secagem em diferentes condições de ar (Figura 11). Os valores do coeficiente de difusão obtidos foram de  $1,094 \times 10^{-9}$ ;  $1,543 \times 10^{-9}$ ;  $2,173 \times 10^{-9}$  e  $2,911 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para as temperaturas de 40; 50; 60 e 70°C, respectivamente. Verifica-se que o coeficiente de difusão efetivo da semente de araticum aumenta com o incremento da temperatura do ar de secagem, como verificado por vários pesquisadores (ALMEIDA et al., 2009; SILVA et al., 2014; PESSOA et al., 2011).



**Figura 12** - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo obtido para a secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Nota-se que o modelo linear representou satisfatoriamente o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem, com alto coeficiente de determinação (0,9997). A difusividade depende da temperatura do ar de secagem, ou seja, quanto maior a temperatura do ar de secagem, menor a resistência da semente à remoção de água, e maior será a difusividade (OLIVEIRA et al., 2012).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo da semente de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius (Figura 12). A energia de ativação para o processo de secagem da semente foi de 29,31 kJ mol<sup>-1</sup> para a faixa de temperatura estudada. 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).

Na literatura, encontram-se valores da energia de ativação para diversos produtos agrícolas: crambe 37,07 kJ mol<sup>-1</sup> (COSTA et al., 2011); nabo forrageiro 24,78 kJ mol<sup>-1</sup> (SOUSA et al., 2011); Feijão adzuki 38,94 kJ mol<sup>-1</sup> (RESENDE et al., 2010). Segundo Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para produtos agrícolas varia entre

12,7 a 110 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim, o valor obtido no presente trabalho encontra-se dentro desta faixa.

**Tabela 12** - Valores de entalpia ( $\Delta H$ , J mol<sup>-1</sup>), entropia ( $\Delta S$ , J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , J mol<sup>-1</sup>) para diferentes condições de ar de secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*).

Temperatura (°C)	Propriedades termodinâmicas		
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
40	25653,21	-148,22	72069,45
50	25536,43	-148,49	73519,36
60	25419,65	-148,74	74971,84
70	25302,87	-148,98	76426,82

Na avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, nota-se que tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura (Tabela 12). Segundo Oliveira et al. (2010) menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem. Este presente trabalho apresentou menores valores de entalpia para maiores temperaturas de secagem, isso indica que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Os valores de entalpia para o processo de secagem da semente de araticum foram de 25.653,21; 25.536,43; 25.419,65 e 25.302,87 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

Segundo Goneli et al. (2010) a entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante processo natural em sistema isolado. O fato dos valores de entropia caírem drasticamente quando se aumenta a temperatura, deve-se a maior excitação das moléculas de água dentro do produto. Os valores de entropia foram de -148,22; -148,49; -148,74; -148,98 para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente. Os valores negativos de entropia foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

Nkolo Meze'e et al. (2008) relatam que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Com a elevação da

temperatura a energia livre de Gibbs aumentou e seus valores foram positivos. Segundo Corrêa (2010) isso indica que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea. Os valores encontrados foram de 72.069,45; 73.519,36; 74.971,84 e 76.426,82 J mol<sup>-1</sup> para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, respectivamente.

## 5.4 CONCLUSÃO

O tempo de secagem da semente de araticum diminui com o aumento da temperatura.

O modelo Page é o modelo indicado, apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da secagem da semente de araticum (*Annona crassiflora*) nas diferentes condições de secagem.

A dependência do coeficiente de difusão efetivo da semente de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem.

A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

Quanto maior a temperatura utilizada para secagem da semente de araticum menor o valor da difusividade, ou seja, menor a resistência a retirada de água. E, a baixa energia de ativação demonstra certa facilidade de migração da água para o exterior do produto.

## 5.5 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U. C. Avaliação tecnológica de sementes de feijão adzuki (*Vigna angularis*), sob várias condições de secagem. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola**, 38., 2009b, Juazeiro (BA)/Petrolina (PE). Anais. Juazeiro (BA)/Petrolina (PE): SBEA, 2009b. CD Rom.

AOAC; Methods Committee Guidelines for Validation of Microbiological Methods for Food and Environmental Surfaces, **AOAC International**, 2012.

CARDOSO, L. de M. Araticum, cagaita, jatobá, mangaba e pequi do cerrado de Minas Gerais: ocorrência e conteúdo de carotenoides e vitaminas. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) – **Departamento de Nutrição e Saúde, Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa. 2011.



CARVALHO, K. P. et al. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. *Braz. J. Food Technol.* [online]. 2018, vol.21, e2017083. Epub June 14, 2018.

CORREA, P. C., OLIVEIRA, G. H. H., BOTELHO, F. M., GONELI, A. L. D., & CARVALHO, F. M. (2010). Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, 57(5), 595-601. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2010000500005>.

COSTA, L. M. et al. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.

FACHINELLO, J. C.; NACHTIGAL, J. C. Situação da fruticultura no Brasil. In: Introdução a Fruticultura, cap.1. **Embrapa**, 2010.

GONELI, A. L. D. et al. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. *Transaction of the ASAE*, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

GUNHAN, T. Mathematical modelling of drying of bay leaves. *Energy Conversion and Management*, v.46, n.11-12, p.1667-79, 2005.

JIDEANI VA & MPOTOKWANA SM (2009) Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, 92:182-188.

KASHANINEJAD, M. et al. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of Food Engineering*, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

LEITE, D, D, F. et al. Modelagem e propriedades termodinâmicas da secagem de fatias de acuri. *Brazilian Journal of Food Technology*. Vol. 22, Campinas, 2019.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, v.66, n.4, p.513-518, 2005. Mohapatra D & Rao PS (2005) A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, 66:513-518.

MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, Londres, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'éonard; *G. Pellegriniana* J. L.). *Thermochimica Acta, HigashiHiroshima*, v. 468, n. 3-4, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, Londres, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02163.x>.

OLIVEIRA, M. T. R. et al. Avaliação de modelos matemáticos na descrição das curvas de secagem por convecção de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, Botucatu, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2012.

PESSOA, T.; GALDINO, P. O.; GURJÃO, G. C.; GURJÃO, F. F.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. Secagem convectiva de grãos de sorgo em camada fina por secador de leito fixo. **Revista Verde**, v. 6, n. 1, p. 247-255, jan./mar. 2011.

PIMENTA, A. C. Caracterização morfológica de frutos, sementes e plântulas, estaquia e germinação de sementes de araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart. Annonaceae). 204. 125 f. Tese (Doutorado). **Escola de Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba**, 2014.

QUEQUETO, W, D, et al. **Physical properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grains during convective drying.** *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* [online]. 2019, vol.22, n.11, pp.793-798.

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M.; FERREIRA JUNIOR, W. N. Drying kinetics of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 103-109, 2018.

RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p. 171-178, 2010

SILVA, M.L.N.; CURI, N.; OLIVEIRA, M.S.; FERREIRA, M.M. & LOMBARDI NETO, F. Comparação entre métodos diretos e indiretos para determinação da erodibilidade em Latossolos sob cerrado. **Pesq. Agropec. Bras.**, 29:1751- 1761, 1994.

SILVA, J. K. D.; CAZARIN, C. B. B.; COLOMEU, T. C.; ZOLLNER, R. D. L.; JUNIOR, M. R. M. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). **Revista Cienc. Rural** vol.44 no.9 Santa Maria Sept. 2014.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (***Raphanus sativus* L.**), v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902011000400009>.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.

## CONCLUSÃO GERAL

O modelo Midilli é o modelo indicado para prever a secagem do epicarpo de araticum.

O modelo Page é o modelo indicado para prever a secagem do mesocarpo e da semente de araticum (*Annona crassiflora*).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum com relação à temperatura do ar de secagem foi satisfatoriamente representada pela expressão de Arrhenius. O modelo linear representou o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura de secagem.

A avaliação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, tanto a entalpia quanto a entropia tendem a reduzir quando se eleva a temperatura.

Quanto maior a temperatura utilizada para secagem do epicarpo, mesocarpo e semente de araticum menor o valor da difusividade, ou seja, menor a resistência a retirada de água. E, a baixa energia de ativação demonstra certa facilidade de migração da água para o exterior do produto.