

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA
E TECNOLOGIA GOIANO – *CAMPUS* RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS

**ESTUDO DA SECAGEM E HIGROSCOPICIDADE DE
SEMENTES E GRÃOS DE NABO FORRAGEIRO**

Autor(a): Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

RIO VERDE - GO
Julho - 2011

ESTUDO DA SECAGEM E HIGROSCOPICIDADE DE SEMENTES E GRÃOS DE NABO FORRAGEIRO

Autor(a): Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano. – *Campus* Rio Verde –Área de concentração Ciências Agrárias.

RIO VERDE - GO
Julho – 2011

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

**ESTUDO DA SECAGEM E HIGROSCOPICIDADE DE
SEMENTES E GRÃOS DE NABO FORRAGEIRO**

Autor(a): Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

TITULAÇÃO: Mestre em Ciências Agrárias – Área de concentração Ciências Agrárias - Ciências Agrárias

APROVADA em 29 de julho de 2011.

Prof^ª. Dra. Ednalva Patrícia de Andrade Silva
Avaliadora interna
IF Goiano - *Campus* Rio Verde

Prof.Dr.Alberto Leão de Lemos Barroso
Avaliador externo
FESURV

Prof.Dr.Osvaldo Resende
Presidente da banca
IF Goiano – *Campus* Rio Verde

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Osvaldo Resende, pela orientação responsável e competente, constante incentivo, dedicação em todas as etapas do trabalho contribuindo de forma significativa para o meu aprimoramento profissional.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde e ao programa de pós-graduação, pela oportunidade desta realização.

Ao Laboratório de sementes do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde, pela estrutura na realização deste trabalho.

A coorientação da Prof. Dra. Juliana de Fátima Sales, incentivo constante e pelas muitas trocas de ideias durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Tarcisio Honório Chaves e Jessica Leal de Souza, pelo companheirismo e auxílio na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais (PCPV), Douglas, Renan, Dieimisson, Udenys, Thaís, Daniel, Anderson, Valdiney e Lilian por todo apoio, sugestões e paciência dispensada à minha pessoa e apoio constante em todas as etapas desta dissertação.

Ao CNPq, pela bolsa concedida e a CAPES, pelo auxílio financeiro.

BIOGRAFIA DO AUTOR

KELLY APARECIDA DE SOUSA, filha de José Daniel de Sousa e Vângela Aparecida Braga de Sousa, nasceu em Santa Helena de Goiás, Estado de Goiás, em 24 de maio de 1985.

Em março de 2004, iniciou no Curso de Tecnologia em Produção de Grãos no Instituto Federal Goiano - *Campus* Rio Verde (Antigo CEFET-RV), GO, graduando-se em março de 2008.

Em julho de 2009, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, em nível de Mestrado, na área de Pós-Colheita de Produtos Vegetal submetendo-se à defesa da dissertação, requisito indispensável para a obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias, em julho de 2011.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Nabo forrageiro.....	1
1.2 Secagem.....	1
1.3 Qualidade das sementes.....	3
1.4 Higroscopicidade.....	4
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	6
OBJETIVO GERAL.....	9
Capítulo 1. Cinética de secagem do nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.).....	10
Resumo.....	10
Abstract.....	10
Introdução.....	11
Material e métodos.....	12
Resultados e discussão.....	17
Concluses.....	26
Referências.....	27
Capítulo 2. Qualidade fisiológica de sementes do nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.) submetidas às diferentes temperaturas de secagem.....	31
Resumo.....	31
Abstract.....	31
Introdução.....	32

Material e métodos.....	34
Resultados e discussão.....	37
Conclusões.....	42
Referências.....	42
Capítulo 3. Isotermas de dessecção das sementes de nabo forrageiro (<i>Raphanus sativus</i> L.).....	45
Resumo.....	45
Abstract.....	45
Introdução.....	46
Material e métodos.....	48
Resultados e discussão.....	51
Conclusões.....	61
Referências.....	61
CONCLUSÃO GERAL.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO 1	
Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para predizer a secagem de produtos agrícolas.....	14
Tabela 2. Coeficientes de determinação (R^2), erros médio relativo (P) e estimado (SE) para os doze modelos analisados, durante a secagem do nabo forrageiro nas diversas condições de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).....	19
Tabela 3. Tendências de distribuição de resíduos para os modelos ajustados aos dados experimentais da secagem do nabo forrageiro para as temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 $^{\circ}\text{C}$	21
Tabela 4. Coeficientes do modelo de Midilli ajustados para a secagem do nabo forrageiro em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar com as respectivas equações	23
Tabela 5. Resumo da análise de variância para o coeficiente de difusão efetivo das sementes de nabo forrageiro obtido para diversas temperaturas de secagem.....	24
CAPÍTULO 2	
Tabela 1. Resumo da análise de variância para a condutividade elétrica, absorção de água, germinação e índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de nabo forrageiro submetidas a secagem em diferentes temperaturas.....	40
Tabela 2. Análise de variância para absorção de água, germinação e índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de nabo forrageiro submetidas a secagem em diferentes temperaturas.....	41
CAPÍTULO 3	

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para predizer o fenômeno de higroscopicidade de produtos agrícolas.....	49
Tabela 2. Valores médios do teor de água de equilíbrio (% b.s.) do nabo forrageiro, obtidos pelo processo de dessorção, em função da temperatura (°C) e da atividade de água (decimal, $\pm 0,03$).....	52
Tabela 3. Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para o nabo forrageiro, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios relativo (P), erros médios estimado (SE), <i>Qui</i> – quadrado (χ^2) e tendência de distribuição dos resíduos.....	53
Tabela 4. Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Copace em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio.....	57
Tabela 5. Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T \text{ K}^{-1}$), para os diversos valores do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro.....	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO 1	
Figura 1. Medidas dos eixos ortogonais (A) comprimento, (B) largura e (C) espessura das sementes de nabo forrageiro.....	16
Figura 2. Curvas de secagem para o nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.....	18
Figura 3. Tendência de distribuição dos resíduos para o modelo de Midilli 30 °C com distribuição aleatória e distribuição tendenciosa para o modelo de Thompson 30 °C, durante a secagem do nabo forrageiro.....	21
Figura 4. Valores experimentais da razão de teor de água (RX, decimal) e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.....	22
Figura 5. Valores experimentais e estimados de razão de teor de água pela estimativa dos parâmetros da equação de Midilli para a secagem do nabo forrageiro.....	24
Figura 6. Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($m^2.s^{-1}$) obtidos para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.....	25
Figura 7. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.....	26
CAPÍTULO 2	
Figura 1. Evolução dos valores da condutividade elétrica durante o período de embebição das sementes de nabo forrageiro até 12 horas.....	36

Figura 2. Curvas de secagem para as sementes de nabo forrageiro nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.....	38
Figura 3. Taxa de redução de água ($\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) de sementes de nabo forrageiro nas temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C ao longo do tempo (horas).....	39
CAPÍTULO 3	
Figura 1. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de BET, Chung Pfost, Copace, Oswin e GAB, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico do nabo forrageiro.....	54
Figura 2. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Halsey modificado, Henderson, Sabbah e Sigma Copace em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico do nabo forrageiro.....	55
Figura 3. Valores experimentais de teor de água de equilíbrio higroscópico e isotermas de dessorção estimadas pelo modelo de Copace para as sementes de nabo forrageiro, em diferentes condições de temperatura e atividades de água.....	56
Figura 4. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T$ (K^{-1}) para as sementes de nabo forrageiro.....	58
Figura 5. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção do nabo forrageiro em função do teor de água de equilíbrio.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

a_w	Atividade de água	% b.s.
a	Coeficiente dos modelos	
b	Coeficiente dos modelos	
b.s.	Base seca	
b.u.	Base úmida	
c	Coeficiente dos modelos	
D	Coeficiente de difusão líquida	$m^2 s^{-1}$
D_o	Fator pré-exponencial	
d_n	Enésimo dia	
E_a	Energia de ativação	$kJ.mol^{-1}$
GLR	Graus de liberdade do modelo (observações menos o número de parâmetros do modelo)	
IVG	Índice de velocidade de germinação	
k_s	Constante de secagem	h^{-1}
k_1	Constante de secagem	h^{-1}
k_o	Constante de secagem	h^{-1}
L	Calor latente de vaporização da água livre	$kJ kg^{-1}$
Ma_0	Massa de água total anterior	kg
Ma_i	Massa de água total atual	kg
M_e	Massa depois da embebição	kg
M_s	Massa seca	kg
n	Coeficiente dos modelos	
N	Número de observações experimentais	
n_n	Sementes germinadas no enésimo dia da contagem	

P	Erro médio relativo	%
Q_s	Calor isostérico integral de sorção	kJ kg^{-1}
r	Raio equivalente	m
R	Constante universal dos gases	$8,134 (\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
R^2	Coefficiente de determinação	%
RX	Razão de teor de água, adimensional	
SE	Erro médio estimado	
T	Temperatura de secagem	$^{\circ}\text{C}$
T_a	Temperatura absoluta	K
t	Tempo de secagem	h
t_0	Tempo total de secagem anterior	h
t_i	Tempo total de secagem atual	h
TRA	Taxa de redução de água	$\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$
V_g	Volume grão	m^3
Y	Valor de RU calculado experimentalmente	
\hat{Y}	Valor de RX estimado pelo modelo	
χ^2	<i>Qui</i> -quadrado	
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.
Δh_{st}	Calor isostérico líquido de sorção	kJ kg^{-1}
λ	Raízes da equação de Bessel de ordem zero	
π	Pi	3,1416

RESUMO

SOUSA, Kelly Aparecida de. M^a, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- *Campus* Rio Verde, julho de 2011. **Estudo da secagem e higroscopicidade de sementes e grãos de nabo forrageiro.** Orientador: Dr. Osvaldo Resende.

Tendo em vista a crescente demanda de alternativas aos combustíveis de origem fóssil, diversas plantas vêm sendo estudadas com objetivo de fornecimento de óleo para produção de biocombustíveis. Dentre estas, o nabo forrageiro vem surgindo como potencial matéria-prima. Na literatura existe carência de informações a respeito das alterações que podem ocorrer no nabo forrageiro durante a secagem e o armazenamento. Dessa forma, torna-se relevante a execução de trabalhos referentes ao assunto, que possam gerar informações teóricas e práticas para a melhor conservação do produto. Neste trabalho, objetivou-se determinar o modelo matemático que melhor descreve a secagem de sementes de nabo forrageiro, bem como o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação em diferentes condições de ar e verificar o efeito da temperatura de secagem na qualidade das sementes. As sementes também foram analisadas quanto ao teor de água de equilíbrio em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar para obtenção das isotermas de sorção e ajuste de modelos matemáticos e obter os valores do calor isostérico de dessorção em função do teor de água de equilíbrio do produto. Para a secagem foram utilizadas sementes de nabo forrageiro, com teor de água de 0,36 (decimal b.s.), secas até 0,09 (decimal b.s.) em secador experimental com as temperaturas controladas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C e umidades relativas de 47,3; 26,2; 12,0; 10,1 e 5,1%, respectivamente. Os dados de coeficiente de difusão foram analisados por meio de análise de variância pelo teste F e regressão, adotando-se o nível de 5% de significância. Após o processo de secagem foram realizados testes para

avaliação da qualidade por meio das análises de absorção de água, condutividade elétrica, porcentagem de germinação e índice de velocidade de germinação (IVG). Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro foi utilizado o método dinâmico-gravimétrico. A dessorção do produto em camada delgada foi realizada para diferentes condições controladas de temperatura 30, 35, 40 e 45°C e atividades de água para cada temperatura entre 0,27 a 0,82 até que o produto atingiu seu teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada. A partir dos resultados obtidos foi calculado o calor isostérico para cada teor de água de equilíbrio. Concluiu-se que: a) entre os doze modelos analisados, o que apresenta o melhor ajuste para descrever as curvas de secagem do nabo forrageiro é o de Midilli; b) o coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem sendo descrito pela equação de Arrhenius e obteve a energia de ativação de 24,78 kJ mol⁻¹; c) o aumento da temperatura do ar de secagem até a temperatura de 60 °C ocasiona maior absorção de água das sementes de nabo forrageiro; d) as temperaturas de secagem das sementes de nabo forrageiro não influenciaram no aumento da condutividade elétrica; e) as temperaturas de secagem até 60 °C não prejudicam a qualidade das sementes de nabo forrageiro, que apresenta nestas condições germinação superior a 85%; f) o teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro é diretamente proporcional à atividade de água e decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de atividade de água; g) baseando-se em parâmetros estatísticos, o modelo de Copace é o que melhor representa a higroscopicidade das sementes de nabo forrageiro, quando comparado aos demais modelos testados; h) com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, sendo que os valores do calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de nabo forrageiro, na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹.

Palavras-chave: cinética de secagem, qualidade de semente, equilíbrio higroscópico.

ABSTRACT

SOUSA, Kelly Aparecida de. M^a, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- *Campus* Rio Verde, julho de 2011. **Study of drying and hygroscopicity of seeds and grains from forage turnip.** Adviser: Dr. Osvaldo Resende.

Given the growing demand for alternatives to fossil fuels, many plants have been studied with the objective of providing oil for biofuel production. Among these, the forage turnip is emerging as a potential raw material. In the literature there is a lack of information about the changes that occur in forage turnip during drying and storage. Thus, it becomes relevant the execution of work about the subject, which can generate theoretical and practical information for better conservation of the product. The objective was to determine the best mathematical model that describes the drying of forage turnip seeds, as well as the effective diffusion coefficient and activation energy under different air conditions and check the effect of drying temperature on seed quality. The seeds were also analyzed for equilibrium moisture content in various conditions of temperature and relative humidity to obtain the sorption isotherms and fit the mathematical models and also to obtain the values of the desorption isosteric heat according to the equilibrium moisture content of product. There were used for drying of forage turnip seeds with moisture content of 0.36 (decimal d.b.), dried to 0.09 (decimal d.b.) in an experimental dryer with controlled temperatures of 30, 40, 50, 60 and 70 ° C and relative humidities of 47.3; 26.2; 12.0; 10.1 and 5.1% respectively. The effective diffusion coefficient data were analyzed by analysis of variance by F test and regression, adopting the level of 5% significance. After the drying there were realized

test to evaluate the quality through the analysis of water absorption, electrical conductivity, germination percentage and germination speed index (GSI). To obtain the equilibrium moisture content of forage turnip seeds it was used gravimetric dynamic method. The product desorption was performed in thin layer for different controlled conditions of temperature 30, 35, 40 and 45 ° C and water activities for each temperature between 0.27 to 0.82 until the product has reached its equilibrium moisture content with air condition specified. From the results we calculated the isosteric heat for each equilibrium moisture content. It was concluded then that: a) Among twelve models considered, which presents the best fit to describe the drying curves of the forage turnip is a Midilli; b) The effective diffusion coefficient increases with increasing air temperature drying being described by the Arrhenius equation and obtained the activation energy of 24.78 kJ mol⁻¹; c) Increasing the temperature of the drying air temperature to 60 ° C causes increased water absorption of the seeds of forage turnip, d) The drying temperatures of forage turnip seeds did not influence the increase in the electrical conductivity; e) The drying temperature to 60 °C do not affect the quality of forage turnip seeds, that present germination under these conditions higher than 85%; f) The equilibrium moisture of forage turnip seeds is directly proportional to water activity and decreases with increasing temperature for the same amount of water activity; g) Based on statistical parameters, the Copace is the model that best represents the hygroscopicity of forage turnip seeds, when compared to other models tested; h) With the reduction of moisture content, an increase of the energy needed to remove water from the product, and the values isosteric heat of desorption for the seeds of forage turnip, in the range of moisture content from 3.33 to 11.30 (% d.b.) ranged from 4,222.70 to 2,870.34 kJ kg⁻¹.

Key words: drying kinetics, seed quality, hygroscopic equilibrium.

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Nabo forrageiro

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) pertencente à família Brassicaceae está entre as mais antigas espécies usadas para a produção de óleo vegetal, sendo cultivado principalmente na Ásia Oriental. É uma planta anual, alógama, herbácea, ereta, muito ramificada e que pode atingir de 100 a 180 cm de altura. Além de ser utilizado na extração de óleo para produção de biodiesel, é empregado para adubação verde e rotação de culturas (DERPSCH; CALEGARI, 1992).

Apresenta tolerância a baixas temperaturas, elevada capacidade de reciclagem de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), rápido desenvolvimento (ciclo completo entre 150 e 200 dias), apresenta a capacidade de se desenvolver em solos relativamente pobres e ácidos e, ainda, promove a descompactação e oxigenação do solo, desta forma, esta cultura tem sido empregada nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, como adubo verde de inverno e como planta de cobertura, para proteger o solo contra erosões (CRUSCIOL et al., 2005).

Tendo em vista a crescente demanda de alternativas aos combustíveis de origem fóssil, diversas plantas vêm sendo estudadas com objetivo de fornecimento de óleo para produção de biocombustíveis. Dentre estas, o nabo forrageiro vem surgindo como potencial matéria-prima para a obtenção de biocombustível, porque suas sementes apresentam teores de óleo na faixa de 40% a 54% (DOMINGOS, 2005).

1.2. Secagem

O processo de secagem visa diminuir o teor de água dos grãos a patamares considerados satisfatórios para uma armazenagem segura e eficiente. Para que este processo seja realizado de forma rápida, segura e econômica é fundamental conhecer e

monitorar os fenômenos físicos existentes durante a secagem (MARTINAZZO et al., 2007).

A secagem dos produtos vegetais é o processo mais utilizado para assegurar a sua qualidade e estabilidade, considerando que a diminuição da quantidade de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento. Consiste na remoção da água excessiva contida no interior do grão por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido, de modo a permitir a manutenção de sua qualidade durante o armazenamento por longos períodos de tempo (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 1999).

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

Para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos utilizados para a secagem de grãos, é de fundamental importância à simulação e a obtenção de informações teóricas a respeito do comportamento de cada produto, durante a remoção de água. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que representa, satisfatoriamente, sua perda de água durante o período de secagem (BERBERT et al., 1995). As curvas de secagem em camada delgada variam com a espécie, variedade, condições ambientais, métodos de preparo pós-colheita, entre outros fatores.

Nos métodos modernos de desenvolvimento de novos tipos de secadores para sementes é imprescindível a utilização de modelos matemáticos que possam descrever a taxa de transferência de massa que ocorre entre o ar de secagem e o produto (ERENTURK; GULABOGLU; GULTEKIN, 2004). O estudo de sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, podem ser feitos por meio de simulação matemática, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utilizando-se um modelo matemático que representa satisfatoriamente a perda de água (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 1999). A representação matemática do processo de secagem de diversos produtos agrícolas vem, há algum tempo, sendo estudada e utilizada na tentativa de prever os fenômenos que acontecem durante este processo.

Diversos modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas como: feijão preto (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 1999), feijão vermelho (CORRÊA et al., 2007; RESENDE et al., 2007), feijão adzuki (ALMEIDA et al., 2009; RESENDE et al., 2010), Pinhão manso (ULLMANN, et al. 2010); trigo (SUN; WOODS, 1994; GONELI et al., 2007), trigo parbolizado (MOHAPATRA ; RAO, 2005), arroz em casca (BASUNIA; ABE, 2001; RESENDE et al., 2005), mamona (GONELI et al., 2008), café (CORRÊA et al., 2006; RESENDE et al., 2009). Embora várias teorias tenham sido propostas para prever o comportamento da secagem de grãos e sementes, na maioria das vezes, as relações semiempíricas e empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever o processo de secagem, apesar de sua validade estar restrita às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

Estes modelos, geralmente, baseiam-se em variáveis externas ao produto, como a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem. Entretanto, não fornecem indicações sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos e consideram que todo o processo de secagem ocorre somente no período de taxa decrescente.

1.3. Qualidade das sementes

Durante a fase de pós-colheita, a realização de um manejo inadequado pode conduzir a uma rápida deterioração da qualidade do produto. A atividade microbiana pode causar efeitos indesejáveis como descoloração do tegumento, contribuir para o aquecimento da massa armazenada e perdas de matéria seca por meio da utilização de carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de energia durante a respiração (MAGAN; ALDRED, 2007).

Naturalmente, são diversos os fatores que interferem na viabilidade das sementes, tanto do ponto de vista morfológico quanto fisiológico, destacando-se, dentre eles, as condições predominantes durante sua produção, colheita, manuseio, secagem e armazenamento. Nesse sentido, a redução do teor de água de sementes como resultado da secagem, atua diretamente na diminuição do metabolismo, o que pode contribuir para diminuir a taxa de deterioração e aumentar o período em que podem ser armazenadas por longos períodos, sem perda da qualidade fisiológica (CARLESSO et al., 2008). Além disso, a água presente nas sementes influencia tanto na percentagem

quanto na velocidade e uniformidade do processo germinativo; ademais, tem relação direta com a atividade de insetos e microrganismos, cuja intensidade é proporcional ao teor de água nas sementes (MARCOS FILHO, 2005).

No entanto, durante a secagem em condições de temperatura e umidade relativa do ar que geram elevadas taxas de remoção de água, podem afetar substancialmente a qualidade das sementes. A temperatura, a umidade relativa, a velocidade do ar, a taxa de secagem do produto, o teor de água inicial e final do produto, o sistema de secagem empregado e o tempo de residência do produto na câmara de secagem, são os principais parâmetros que podem estar associados à redução da qualidade dos grãos e sementes (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

A qualidade do grão ou semente também está diretamente ligada à qualidade de seus subprodutos, como farinhas, óleos, viabilidade como semente e etc. Assim, considerando o elevado teor de óleo do nabo forrageiro este é o principal subproduto que pode ser afetado pelo processamento inadequado destes grãos. A extração do óleo é realizada a partir dos grãos completo (integral com a casca) utilizando o método por prensagem, a frio ou a quente, ou a extração por solvente (FREIRE, 2001).

É imprescindível, para garantir a qualidade e sua conservação, que os grãos sejam transportados e armazenados em locais secos e ventilados e, sobretudo, com baixos teores de água; do contrário, o desenvolvimento de microrganismos pode causar fermentações indesejáveis e contaminações por toxinas, que inviabilizam a utilização do produto para consumo humano e animal (CORRÊA et al., 2006).

Dos microrganismos que colonizam os produtos agrícolas, os fungos são os mais tolerantes a baixas disponibilidades de água e são, conseqüentemente, importantes causadores de deterioração (SAUER, 1992). Sendo os mais comuns os fungos do gênero *Aspergillus* e *Penicillium* que estão presentes nas sementes recém-colhidas, em porcentagens muito baixas e são capazes de sobreviver em ambientes com baixa umidade, proliferando em sucessão aos fungos de campo e causando a deterioração das sementes, culminando com a perda da viabilidade e do valor comercial destas (CARVALHO; NAKAGAWA, 1988).

1.4. Higroscopicidade

Os produtos agrícolas possuem a propriedade de realizar trocas de água sob a forma de vapor, com o ambiente que os envolve. Essas trocas podem acontecer por

meio do ganho ou da perda de água, fenômenos conhecidos, respectivamente, por adsorção e dessorção, de acordo com as características higroscópicas recíprocas do produto e do ar. A afinidade existente entre a água e os outros componentes (gordura, amido, açúcar, proteínas etc.) de um produto define sua higroscopicidade (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

As brassicaceas são materiais higroscópicos, isto é, materiais capazes de absorver, reter ou eliminar água, que procuram sempre estabelecer um equilíbrio de umidade com o ar em seu redor. A água causa sempre aumento da pressão de vapor sobre a superfície das mesmas. Quando esta pressão e a pressão de vapor de água da atmosfera são iguais, ocorre o equilíbrio higroscópico (ARAUJO et al., 2005).

A disponibilidade de água em materiais biológicos, tais como grãos e frutos, é mais bem indicada pela atividade de água (A_w) ou pelo teor de água de equilíbrio com a temperatura e umidade relativa do ar ambiente. A atividade de água e a umidade relativa, quando atingido o equilíbrio dinâmico, são numericamente iguais (HALL, 1980 e BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

A relação entre o teor de água de equilíbrio e a umidade relativa de equilíbrio, também designada por atividade da água, constitui um fator essencial nos projetos e estudos de sistemas de secagem, manuseio, armazenagem, embalagem e transporte e na modelagem da longevidade das sementes (ARAUJO; CORRÊA; SILVA, 2001)

Para Hall (1980), as curvas de equilíbrio higroscópico são importantes para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças do teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente e para definir os teores de água adequados ao início de atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto.

A composição química do produto influencia diretamente no processo de sorção de água. Segundo Brooker; Bakker-Arkema; Hall (1992), grãos com elevado teor de óleo adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de amido. Além disso, a cultivar, o grau de maturidade e as condições físicas e sanitárias, bem como a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (adsorção ou dessorção), também são determinantes para o estabelecimento do teor de água de equilíbrio de produtos higroscópicos (CHEN, 2000 e FAN; SIEBENMORGEN; MARKS, 2000).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia agrícola e ambiental**, Campina Grande, v.3, n.3, p.349-353, 1999.

ALMEIDA, D. P. *et al.* Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v. 02, n. 01, p. 72 - 83, jan/abr. 2009.

ARAÚJO, L.F. *et al.* Equilíbrio higroscópico da palma forrageira: Relação com a umidade ótima para fermentação sólida. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.3, p.379-384, 2005.

ARAÚJO, L.F.; CORRÊA, P.C.; SILVA, R.F.; Comparação de modelos matemáticos para descrição das curvas de dessecamento de sementes de milho-doce. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 7, p. 991-995, jul. 2001.

BASUNIA, M.A.; ABE, T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice. **Journal of Stored Products Research**, v.37, n.3, p.205-219, 2001.

BERBERT, P.A. *et al.* Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v.60, n.3, p.167-173, 1995.

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

CARLESSO, V. O. *et al.* Armazenamento e qualidade fisiológica de sementes de maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, v.33, n.1, p. 9-18, 2008.

CARVALHO, N. M.; NAKAGAWA, J. **Sementes, Ciência, Tecnologia e Produção**. 3.ed. Campinas: Fundação Cargill, 1988, 429p..

CORRÊA, P.C. *et al.* Equilíbrio higroscópico de milheto, alpiste e painço: Obtenção e modelagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.1, p.162-167, 2006.

CORRÊA, P.C. E. *et al.* Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.501-510, 2007

CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, New York, v.75, n. 4, p.401-408, 2000.

CRUSCIOL, C. A. C. *et al.* Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.2, p.161-168, 2005.

DERPSCH, R.; CALEGARI, A. **Plantas para adubação verde de inverno**. Londrina: Iapar, 1992. 80p. (Circular, 73).

DOMINGOS, A.K. **Otimização da etanólise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ERENTURK, S.; GULABOGLU, M.S.; GULTEKIN, S. The thinlayer drying characteristics of roseship. **Biosystems Engineering**, Oxford, v.89, n.2, p.159-166, 2004.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T.J.; MARKS, B.P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, v.16, n.3, p.245-251, 2000.

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

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.

GONELI, A.L.D. **Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade de mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento**. Tese Doutorado. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2008. 186p.

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

MAGAN, N.; ALDRED, D. Post-harvest control strategies: Minimizing in the food chain. **International Journal of Food Microbiology**, v.119, n.1-2, p.131-139, 2007.

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

MARTINAZZO, A.P. *et al.* Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.3, p.301–306, 2007.

MARCOS FILHO, J. **Fisiologia das sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: FEALQ, 2005. 495p.

RESENDE, O. *et al.* Contração volumétrica na difusão líquida durante o processo de secagem do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.30, n.2, p.63 - 171, 2005.

RESENDE, O. *et al.* Bean moisture diffusivity and drying kinetics: a comparison of the liquid diffusion model when taking into account and neglecting grain shrinkage. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v.5, n.1, p.51-58, 2007.

RESENDE, O.; *et al.* Modelagem matemática para a secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de concreto. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v. 31, n. 2, p. 189-196, 2009.

RESENDE, O.; RODRIGUES, S.; SIQUEIRA, V. C.; ARCANJO, R. V. Cinética da secagem de clones de café (*Coffea canephora*, Pierre) em terreiro de chão batido. **Acta Amazônica**, v.40,n.1, p.247-256, 2010.

SAUER, D. B. **Storage of cereal grains and their products**. St Paul: American Association of Cereal Chemists, 1992. 615p.

SUN, D.W.; WOODS, J.L. Low temperature moisture transfer characteristics of wheat in thin layers. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v.37. p.1919-1926, 1994.

ULLMANN, R; RESENDE, O; SALES, J. F; CHAVES, T.H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agronômica**, Lavras: v.41, n.3, p. 442-447, 2010.

OBJETIVOS GERAIS

Considerando a importância do estudo dos processos de secagem dos produtos oleaginosos e a escassez de informações a respeito dos fenômenos que ocorrem durante a fase pós-colheita das sementes e grãos de nabo forrageiro, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar o processo de secagem e a higroscopicidade das sementes de nabo forrageiro para diversas condições de ar, bem como avaliar a qualidade das sementes e grãos depois da secagem.

CAPITULO 1

Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.)¹

The drying kinetics of forage turnips (*Raphanus sativus* L.)

Resumo – Em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições foi realizado um trabalho com o objetivo de determinar o modelo matemático que melhor descreve a secagem de sementes de nabo forrageiro, bem como o coeficiente de difusão e a energia de ativação em diferentes condições de ar. Sementes colhidas com teor de água de 0,36 (decimal b.s.) foram secas até 0,09 (decimal b.s.) em secador experimental com as temperaturas controladas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C e umidades relativas de 47,3; 26,2; 12,0; 10,1 e 5,1%, respectivamente. Os dados de coeficiente de difusão foram analisados por meio de análise de variância pelo teste F e regressão, adotando-se o nível de 5% de probabilidade. Conclui-se que dentre os modelos analisados, o que apresentou melhor ajuste para descrever as curvas de secagem do nabo forrageiro foi o de Midilli. O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura, apresentando valores entre $3,23 \times 10^{-11}$ e $10,42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para faixa de temperatura de 30 a 70 °C. A relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, que apresenta uma energia de ativação para a difusão líquida no processo de secagem do nabo forrageiro de $24,78 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Palavras-chave: curvas de secagem, brassicaceae, semente oleaginosa, nabo forrageiro.

Abstract – A study aimed to determine the best mathematical model to describe the drying of forage-turnip seeds, along with the diffusion coefficient and activation energy under different air-conditions, was carried out in a randomized design with four replications. Seeds were harvested, having a moisture content of 0.36 (decimal d.b.) and then dried to 0.09 (decimal d.b.) in an experimental dryer at controlled temperatures of 30; 40; 50; 60 and 70 °C and relative humidities of 47.3, 26.2, 12.0, 10.1 and 5.1%, respectively. The effective coefficient of diffusion was calculated by F-test variance analysis and regression, adopting a 5% level of probability. The conclusion was reached that among the models analyzed, the Midilli best fit the drying curves of forage-turnip

¹ Artigo publicado na Revista Ciência Agronômica, v. 42, n. 4, p.883-892, out-dez, 2011.

seeds. The effective diffusion coefficient increases with temperature, with values of between 3.23×10^{-11} and $10.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for a temperature range from 30 to 70 °C. The relationship between the coefficient of diffusion and drying temperature can be described by the Arrhenius equation which gives an activation energy of 24.78 kJ mol⁻¹ for liquid diffusion in the drying process of forage-turnip seeds.

Key words - drying curves, brassicaceae, oilseed, forage turnips.

Introdução

Cerca de 40% de toda a energia consumida no mundo provém de combustíveis de origem fóssil. Essas fontes são limitadas e, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é extremamente relevante. Assim, os óleos vegetais aparecem como alternativa para a substituição dos tradicionais combustíveis originados do petróleo (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

Diversas plantas vêm sendo estudadas com objetivo de fornecimento de óleo para produção de biocombustíveis dentre estas, o nabo forrageiro está surgindo como potencial matéria-prima para este fim. O nabo forrageiro pertencente à família Brassicaceae é empregado para adubação verde e rotação de culturas nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil (CRUSCIOL et al., 2005), apresenta teores de óleo na faixa de 40% a 54% (DOMINGOS, 2005).

Para se obter uma armazenagem segura e eficiente das sementes e grãos do nabo forrageiro, deve-se proceder a secagem corretamente. Para que este processo seja realizado de forma rápida, segura e econômica é fundamental conhecer e monitorar os fenômenos físicos existentes durante a secagem (MARTINAZZO et al., 2007).

A secagem de produtos higroscópicos pode ser descrita por métodos teóricos, semiteóricos e empíricos. Nos métodos teóricos, normalmente são consideradas as condições externas sob as quais a operação ocorre, como também os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos. Brooker, Bakker-Arkema e Hall. (1992) citam como exemplo de modelos teóricos o fluxo hidrodinâmico e as difusões: líquida, capilar, superficial, de vapor e térmica.

Os modelos semiteóricos se baseiam na Lei de Newton para resfriamento aplicada à transferência de massa, presumindo que as condições sejam isotérmicas e que a resistência à transferência de água se restrinja apenas à superfície do produto (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992). Entre os modelos semiteóricos, o

modelo de Dois Termos (HENDERSON, 1974), o de Henderson e Pabis (1961) e o de Page (1949), têm sido amplamente utilizados (PANCHARIYA; POPOVIC; SHARMA, 2002).

De acordo com Queiroz, Pereira e Melo (1995) o método empírico consiste em formar grupos físicos adimensionais que podem ser facilmente investigados por experimentos de laboratório e se baseia nas condições externas, como temperatura, razão da mistura e velocidade do ar de secagem. Dentre esses modelos, tem-se o de Thompson, Peart e Foster (1968) e o de Wang e Singh (1978), tradicionalmente utilizados nos estudos de secagem de produtos agrícolas e de alimentos (MARTINAZZO et al., 2007).

Recentemente têm sido realizados inúmeros trabalhos com o objetivo de identificar as características de diversos produtos agrícolas durante a secagem de oleaginosas como: soja (FREGOLENTE, et al., 2003; KRZYZANOWSKI; WEST; FRANÇA NETO, 2006), mamona (GONELI, 2008), girassol (SANTOS, 2009) e pinhão manso (ULLMANN et al., 2010).

Na literatura, existe carência de informações a respeito das alterações que podem ocorrer nas características das sementes de nabo forrageiro ao longo da secagem, portanto, objetivou-se neste trabalho estabelecer o modelo matemático que melhor descreve a cinética de secagem de sementes de nabo forrageiro, bem como o coeficiente de difusão e a energia de ativação em diferentes condições de ar.

Material e métodos

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - *Campus* Rio Verde, GO. Foram utilizadas sementes de nabo forrageiro com teor de água inicial de 0,36 (decimal b.s.). A secagem foi realizada em diferentes condições controladas de temperatura, 30; 40; 50; 60 e 70 °C e umidade relativa, 47,3; 26,2; 12,0; 10,1 e 5,1%, respectivamente. As sementes foram secas em bandejas sem perfurações contendo 0,35 kg de produto em delineamento inteiramente ao acaso, em quatro repetições.

Para a determinação das curvas de secagem e ajustes dos modelos, estabeleceu-se o teor de água final de 0,09 (decimal b.s.). Os teores de água do produto foram determinados em estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em três repetições, até massa constante.

Para a obtenção do equilíbrio higroscópico do nabo forrageiro foram utilizadas três repetições contendo 10 g, mantidas nas condições de secagem apontadas anteriormente e pesadas periodicamente até a massa permanecer constante. As razões de teor de água do produto foram determinadas pela 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.);

Aos dados experimentais da secagem do nabo forrageiro, ajustaram-se modelos matemáticos utilizados por diferentes pesquisadores como Resende et al. (2009), Goneli et al. (2009), Goneli (2008), Resende et al. (2008), Corrêa et al. (2007), Andrade et al. (2006), Corrêa et al. (2006), Corrêa, Araújo e Afonso Júnior (2003) e Afonso Junior e Corrêa (1999) para representação da secagem de produtos agrícolas conforme descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Modelos matemáticos utilizados para prever a secagem de produtos agrícolas.

Designação do modelo	Modelo	
$RX = 1 + a t + b t^2$	Wang e Sing (WANG;SING, 1978)	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a)\exp(-k_1 \cdot t)$	Verma (VERMA et al., 1985)	(3)
$RX = \exp\left(\left(\frac{-a - (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5}}{2 \cdot b}\right)\right)$	Thompson (THOMPSON et al., 1968)	(4)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page (PAGE, 1949)	(5)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton (LEWIS, 1921)	(6)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli (MIDILLI; KUCUK;YAPAR, 2002)	(7)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	Logarítmico (YAGCIOGLU et al., 1999)	(8)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Henderson e Pabis (HENDERSON E PABIS, 1961)	(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 (KARATHANOS, 1999)	(10)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a)\exp(-k \cdot a \cdot t)$	Exponencial de Dois Termos (SHARAF-ELDEE et al., 1980)	(11)
$RX = a \cdot \exp(-k_o \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Dois Termos (HENDERSON, 1974)	(12)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Aproximação da Difusão (KASSEM, 1998)	(13)

em que:

t: tempo de secagem, h;

k, k_o, k₁: constantes de secagem, h⁻¹;

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

RX: razão de teor de água, adimensional.

Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem, realizou-se análise de regressão não linear, pelo método Gauss-Newton, por meio do programa computacional *Statistica 7.0*[®]. Adotou-se 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, considerou-se 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) e a tendência de distribuição dos resíduos (aleatória ou tendenciosa). O erro médio relativo e estimado, para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes expressões:

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

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

em que:

Y: valor de RX calculado experimentalmente;

\hat{Y} : valor de RX estimado pelo modelo;

N: número de observações experimentais;

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

O coeficiente de difusão efetivo para as condições de secagem foi calculado ajustando o modelo baseado na teoria de difusão líquida aos dados observados. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica cilíndrica com aproximação de oito termos (Equação 16), desconsiderando a contração volumétrica dos grãos segundo Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1992), de acordo com a seguinte expressão:

$$RX = \frac{X^* - X_e^*}{X_i^* - X_e^*} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left[-\frac{\lambda_n^2 \cdot D \cdot t}{r}\right] \quad (16)$$

em que:

t: tempo de secagem;

D: coeficiente de difusão líquida, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$;

r: raio equivalente, m;

n: número de termos.

O raio equivalente é definido como o raio de uma esfera com volume equivalente ao do grão (EQ.18).

Na Equação 17, uma expressão proposta por Mohsenin (1986) em que foi calculado o volume (V_g) de cada grão obtido por meio da medição dos três eixos ortogonais em trinta grãos, antes da secagem, com auxílio de um paquímetro digital (FIG. 1):

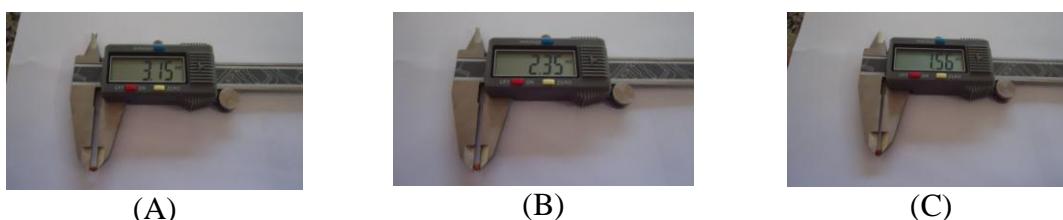


Figura 1- Medidas dos eixos ortogonais (A) comprimento, (B) largura e (C) espessura das sementes de nabo forrageiro.

O volume (V) de cada grão foi obtido por meio da medição dos três eixos ortogonais (comprimento, largura e espessura), em trinta grãos, antes da secagem, com auxílio de um paquímetro digital, de acordo com a expressão proposta por Mohsenin (1986):

$$V_g = \frac{\pi \cdot (A \cdot B \cdot C)}{6} \quad (17)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_g}{\pi \cdot 4}} \quad (18)$$

em que:

A: maior eixo da semente;

B: eixo médio da semente;

C: menor eixo da semente;

r: raio de uma esfera com volume equivalente ao do grão

O coeficiente de difusão, geralmente, aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem (RAMESH, 2003) e esta relação pode ser descrita por meio da equação de Arrhenius:

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_a}\right) \quad (19)$$

em que,

D_o : fator pré-exponencial;

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

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

T_a : temperatura absoluta, K.

Os coeficientes da expressão de Arrhenius foram linearizados com a aplicação do logaritmo na seguinte forma:

$$\text{Ln}D = \text{Ln}D_o - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_a} \quad (20)$$

Os dados foram analisados por meio de análise de variância pelo teste F e regressão, adotando-se o nível de 5% de significância.

Resultado e discussão

Verificou-se que para as temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C os tempos de secagem das sementes foram de 19,0; 9,5; 5,2; 3,0 e 2,5 horas, respectivamente, considerando a redução do teor de água de 0,36 para 0,09 (decimal b.s.) (FIG. 2).

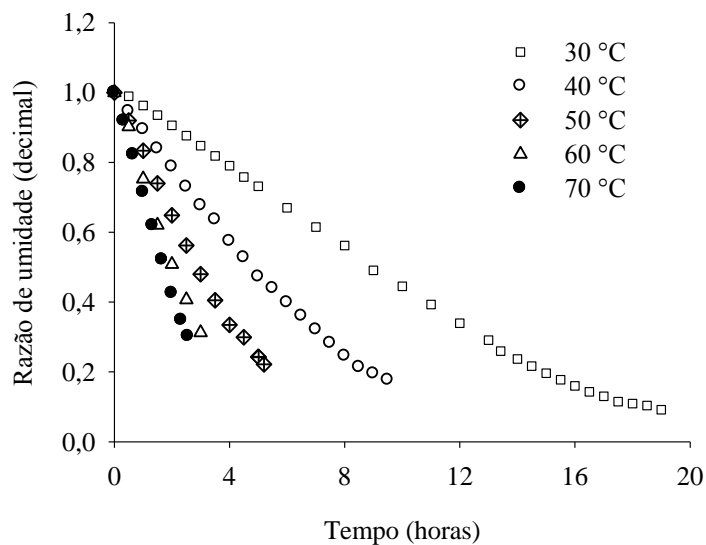


Figura 2 - Curvas de secagem para o nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C

Pode-se observar a influência da temperatura sobre as curvas de secagem das sementes de nabo forrageiro. O aumento da temperatura do ar de secagem faz com que haja uma maior taxa de remoção de água da semente em razão do maior gradiente de umidade entre a semente e o ar, decrescendo o tempo necessário para reduzir o teor de água até o valor desejado, fato observado por diversos pesquisadores em produtos oleaginosos como: uva (YALDIZ; ERTEKIN; UZUN, 2001), mamona (GONELI, 2008) e pinhão manso (ULMANN et al., 2010), amiláceos como: arroz em casca (BASUNIA; ABE, 2001) e aleuro-amiláceo como feijão vermelho (RESENDE et al., 2008) e feijão adzuki (ALMEIDA et al., 2009).

Na Tabela 2, estão representados os valores dos parâmetros estatísticos analisados para os doze modelos ajustados, durante a secagem do nabo forrageiro nas diversas condições de ar.

Tabela 2 - Coeficientes de determinação (R^2), erros médio relativo (P) e estimado (SE) para os doze modelos analisados, durante a secagem do nabo forrageiro nas diversas condições de temperatura ($^{\circ}C$)

Modelo	Temperatura ($^{\circ}C$)														
	30			40			50			60			70		
	R^2	P	SE	R^2	P	SE	R^2	P	SE	R^2	P	SE	R^2	P	SE
2	0,99	6,90	0,002	0,99	1,60	0,0004	0,99	2,20	0,001	0,99	1,47	0,001	0,99	1,47	0,0003
3	0,95	25,90	0,029	0,72	38,56	0,092	0,01	69,41	0,280	0,99	1,52	0,001	0,97	6,71	0,006
4	0,95	25,26	0,028	0,98	8,70	0,006	0,98	7,83	0,005	0,98	5,11	0,004	0,97	6,70	0,005
5	0,99	4,50	0,0012	0,99	1,98	0,0004	0,99	0,91	0,0001	0,99	0,71	0,0001	0,99	0,68	0,0001
6	0,95	25,25	0,028	0,98	8,70	0,006	0,98	7,83	0,005	0,98	5,11	0,003	0,97	6,71	0,005
7	0,99	3,04	0,0003	0,99	1,43	0,0001	0,99	0,91	0,0001	0,99	0,79	0,00009	0,99	0,46	0,00002
8	0,99	5,61	0,001	0,99	1,61	0,0003	0,99	2,18	0,0005	0,99	1,38	0,0004	0,99	1,32	0,0003
9	0,95	19,14	0,001	0,98	8,70	0,006	0,98	7,83	0,005	0,99	0,81	0,0001	0,97	6,71	0,005
10	0,99	5,46	0,001	0,99	6,73	0,0043	0,89	19,36	0,034	0,96	5,89	0,012	0,98	5,28	0,005
11	0,95	25,25	0,028	0,98	8,70	0,006	0,98	7,83	0,005	0,99	0,81	0,0001	0,97	6,71	0,005
12	0,97	19,09	0,017	0,99	6,68	0,004	0,99	5,84	0,003	0,99	4,35	0,003	0,98	5,47	0,004
13	0,99	7,25	0,002	0,99	1,87	0,0003	0,99	2,47	0,001	0,99	1,52	0,001	0,98	6,71	0,006

Em relação aos coeficientes de determinação (R^2) observa-se que somente os modelos Wang e Sing (2), Page (5), Midilli (7), Logarítmico (8) e Aproximação da Difusão (13) apresentaram valores superiores a 98% para todas as temperaturas de secagem, que de acordo com Madamba, Driscoli e Buckle (1996), indica uma representação satisfatória do fenômeno em estudo. De acordo com estes pesquisadores, a utilização do coeficiente de determinação como o único critério de avaliação para a seleção dos modelos não lineares não constitui um bom parâmetro para representação do fenômeno de secagem. Então, realizou-se uma análise conjunta de outros parâmetros estatísticos.

Analisando os valores obtidos referentes ao erro médio estimado (SE), nota-se que os modelos Wang e Sing (2), Page (5), Newton (6), Midilli (7), Logaritmo (8) e Aproximação da Difusão (13) apresentaram menores valores quando comparados aos demais. Ainda na Tabela 2, analisando o erro médio relativo, observa-se que para os modelos Wang e Sing (2), Page (5), Midilli (7), Logaritmo (8), Henderson e Pabis Modificado (10) e Aproximação da Difusão (13), os valores foram inferiores a 10% para todas as temperaturas analisadas, que de acordo com Mohapatra e Rao (2005), indica uma representação adequada do fenômeno de secagem.

Então, de acordo com esses parâmetros estatísticos, os modelos Wang e Sing (2), Page (5), Midilli (7), Logarítmico (8) e Aproximação da Difusão (13) obtiveram os melhores ajustes aos dados experimentais da secagem do nabo forrageiro. Na Tabela 3, estão apresentadas as tendências de distribuição de resíduos para os modelos ajustados aos dados experimentais da secagem do nabo forrageiro.

Verifica-se na Tabela 3 que o modelo de Midilli (7) apresentou para todas as condições de secagem uma distribuição aleatória dos resíduos, resultando assim em melhor ajuste aos dados experimentais de secagem do nabo forrageiro.

Tabela 3 - Tendências de distribuição de resíduos para os modelos ajustados aos dados experimentais da secagem do nabo forrageiro para as temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C

Modelo	Temperatura (°C)				
	30	40	50	60	70
2	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
3	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
4	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
5	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	Aleatório	Aleatório
6	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
7	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
8	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
9	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
10	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
11	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso
12	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso
13	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso

Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo (FIG.3)

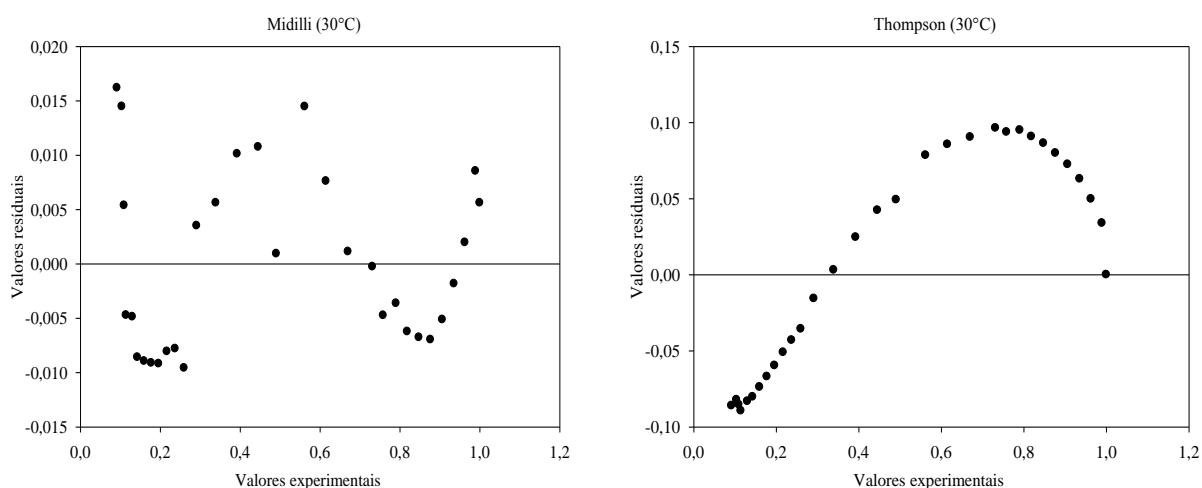


Figura 3- Tendência de distribuição dos resíduos para o modelo de Midilli 30 °C com distribuição aleatória e distribuição tendenciosa para o modelo de Thompson 30 °C, durante a secagem do nabo forrageiro.

Um modelo é considerado aleatório se os valores residuais se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero e também não formarem figuras definidas,

não indicando tendenciosidade dos resultados. Se apresentar distribuição tendenciosa, o modelo é considerado como inadequado para representar o fenômeno em questão (GONELI, 2008).

Martinazzo et al. (2007) ajustaram vários modelos aos dados experimentais da secagem de folhas de capim-limão nas temperaturas de (30; 40; 50 e 60 °C) e a equação de Midilli dentre os modelos avaliados, foi a que se ajustou melhor aos seus dados de secagem deste produto.

Assim, para a representação gráfica das curvas de secagem (FIG. 4), utilizou-se o modelo de Midilli (7) que foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para representação do fenômeno de secagem. Também pode ser observada a correspondência entre os valores experimentais e estimados e o ajuste satisfatório do modelo de Midilli para descrição da secagem dos grãos de nabo forrageiro.

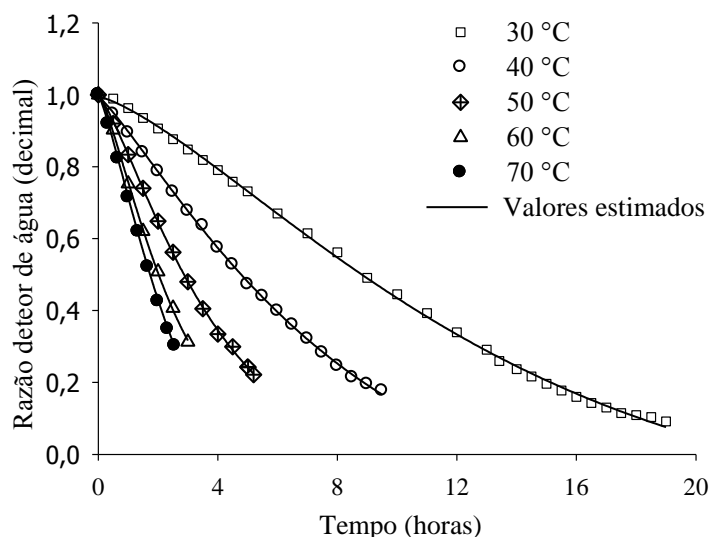


Figura 4 - Valores experimentais da razão de teor de água (RX, decimal) e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Na Tabela 4, são apresentados os coeficientes do modelo de Midilli ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem do nabo forrageiro nas diferentes temperaturas.

Tabela 5 - Coeficientes do modelo de Midilli ajustados para a secagem do nabo forrageiro em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar com as respectivas equações.

Coeficientes	Temperatura (°C)					Valores médios
	30	40	50	60	70	
a	0,995*	0,999*	0,997*	1,002*	0,999*	0,998
k	0,029*	0,100*	0,177*	0,285*	0,2949*	$k = 0,007^{**}T - 0,180^{**}$
n	1,394*	1,173*	1,281*	1,304*	1,288*	1,289
b	-0,005*	-0,008*	-0,001 ^{NS}	0,0044 ^{NS}	-0,028 ^{NS}	-0,008

*Significativo a 1% pelo teste t; **Significativo a 5% pelo teste t; ^{NS} Não significativo.

Observou-se que a magnitude da constante de secagem (k) para o modelo de Midilli, que representa o efeito das condições externas de secagem, aumenta linearmente com a elevação da temperatura do ar de secagem (TAB. 4). Segundo Madamba, Driscoli e Buckle (1996) e Babalis e Belessiotis (2004), a constante de secagem (k) pode ser utilizada como uma aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada à difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente, sendo a difusão líquida que controla o processo de secagem. Os demais coeficientes do modelo de Midilli (a, n e b) não apresentaram uma tendência clara em função da temperatura de secagem. Desta forma, a cinética de secagem do nabo forrageiro pode ser estimada, para a faixa de temperatura estudada, utilizando-se a seguinte expressão:

$$RX = 0,998 \cdot \exp\left(-\left(0,007T - 0,180\right) \cdot t^{1,289}\right) + (-0,008) \cdot t \quad (21)$$

em que:

T: temperatura de secagem (°C);

t : tempo de secagem (h)

Encontram-se na Figura 5, os dados de razão de teor de água (RX), experimentais e estimados empregando a equação de Midilli com os valores obtidos por meio da Equação 20 e dos valores apresentados na Tabela 4. Constata-se na Figura 4 o bom ajuste deste modelo na descrição da secagem do nabo forrageiro. Entretanto, com a redução dos valores da razão de teor de água, ocorre uma maior discrepância entre os valores experimentais e estimados pelo modelo.

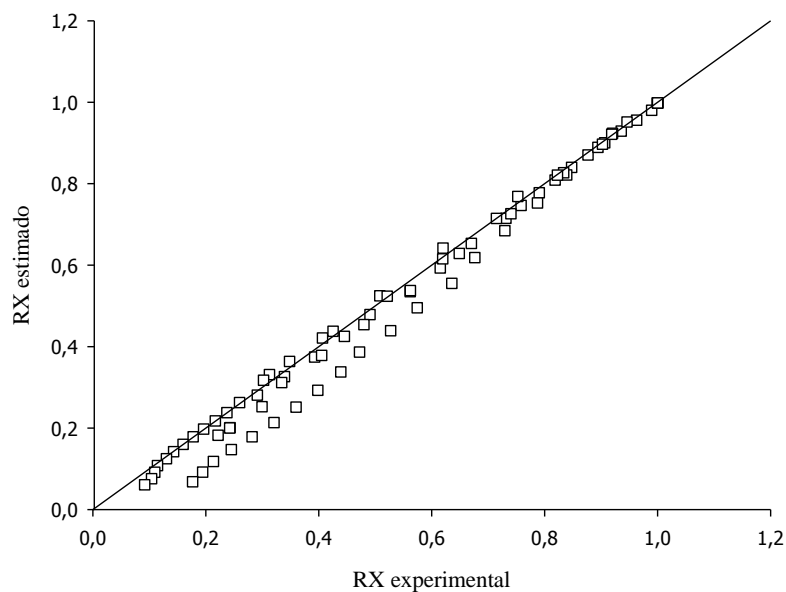


Figura 5 - Valores experimentais e estimados de razão de teor de água pela estimativa dos parâmetros da equação de Midilli para a secagem do nabo forrageiro.

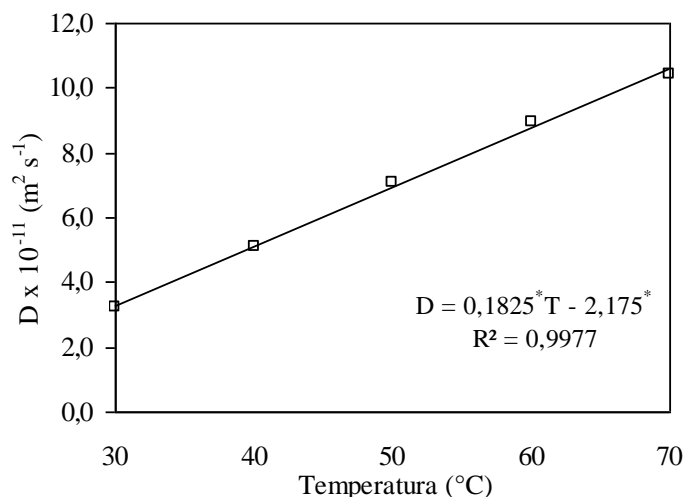
Na Tabela 5, estão apresentados os valores médios dos coeficientes de difusão efetivo determinados para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.

Tabela 5 - Resumo da análise de variância para o coeficiente de difusão efetivo das sementes de nabo forrageiro obtido para diversas temperaturas de secagem.

Variáveis analisadas	Quadrado médio	Coefficiente de variação (%)
Coefficiente de difusão efetivo	33,3837 ^{**}	21,60

^{**}Significativo a 1% pelo teste F.

Na Figura 6, estão apresentados os valores médios dos coeficientes de difusão efetivo determinados para a secagem do nabo forrageiro na faixa de temperatura de 30 a 70 °C



*Significativo a 5% pelo teste t.

Figura 6 - Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) obtidos para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.

Verifica-se que durante a secagem, os coeficientes de difusão apresentaram magnitudes entre $3,23 \times 10^{-11}$ e $10,43 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, para a faixa de temperatura de 30 a 70 °C. Resende et al. (2005) obtiveram para o arroz em casca valores semelhantes da ordem de $5,354 \times 10^{-11}$ a $24,321 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 25 e 55 °C, respectivamente, sendo que as menores temperaturas do ar de secagem ofereceram maiores resistências internas ao transporte de água do produto. Com a elevação da temperatura do ar de secagem, os valores do coeficiente de difusão aumentaram, indicando uma maior intensidade do fenômeno de transporte de água do interior para a periferia do grão, corroborando com Sharma e Prasad (2004), Babalis e Belessiotis (2004), Goneli et al. (2007) e Almeida et al. (2009).

O coeficiente de difusão aumentou linearmente com a elevação da temperatura do ar de secagem, e a sua influência pode ser descrita por meio da representação de Arrhenius, conforme ilustrado na Figura 7.

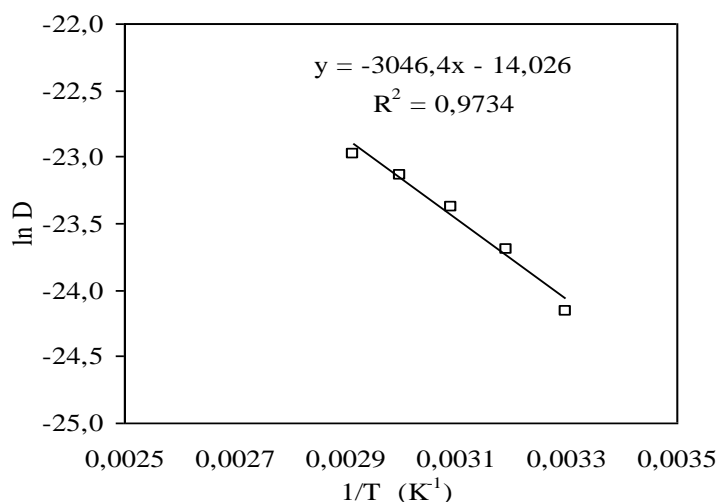


Figura 7 - Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo para a secagem do nabo forrageiro nas temperaturas de 30; 40; 50; 60 e 70 °C.

Termodinamicamente a energia de ativação é definida como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração do interior do produto (CORRÊA et al., 2005). A Equação 22 apresenta os coeficientes da equação ajustada para o coeficiente de difusão efetivo do nabo forrageiro, calculados de acordo com a expressão 20.

$$D = 3,45 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-24776,16}{R \cdot T_a}\right) \quad (22)$$

Conforme verificado na Equação 22, a energia de ativação para a difusão líquida do nabo forrageiro foi de 24,78 kJ mol⁻¹. Nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto. A energia de ativação encontrada neste trabalho foi menor que a obtida por Almeida et al. (2009), para o feijão adzuki, cujo valor foi de 31,16 kJ mol⁻¹, e maior que o valor relatado por Goneli (2008) para mamona de 15,25 kJ mol⁻¹.

Conclusões

1. Entre os doze modelos analisados, o que apresenta o melhor ajuste para descrever as curvas de secagem do nabo forrageiro é o de Midilli;
2. O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem sendo descrito pela equação de Arrhenius e obteve a energia de ativação de 24,78 kJ mol⁻¹.

Referências

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 03, n. 03, p. 349-353, 1999.

ALMEIDA, D. P. *et al.* Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v. 02, n. 01, p. 72-83, 2009.

ANDRADE, E. T. *et al.* Cinética de secagem e qualidade de sementes de feijão. **Engevista**, v. 08, n. 02, p. 83-95, 2006.

BABALIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 03, p. 449-58, 2004.

BASUNIA, M. A., ABE, T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 03, p. 205-219, 2001.

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

CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 02, n. 02, p. 110-119, 2003.

CORRÊA, P. C. *et al.* Modelagem da difusão líquida na secagem do arroz em casca. In: BARBOSA, O. A. **Avances en ingeniería agrícola: 2003 - 2005**. Villa De Merlo: CADIR, 2005. p. 323-328.

CORRÊA, P. C. *et al.* Determinação e modelagem das propriedades físicas e da contração volumétrica do trigo, durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 03, p. 665-670, 2006.

CORRÊA, P. C. *et al.* Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 02, p. 501-510, 2007.

CRUSCIOL, C. A. C. *et al.* Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 02, p. 161-168, 2005.

DOMINGOS, A. K. **Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-químicas e consumo em geradores de energia. **Química Nova**, v. 18, n. 01, p. 19-23, jan. 2005.

FREGOLENTE, L. V. *et al.* Avaliação das propriedades térmicas efetivas da soja em um secador de leito fixo. **Acta Scientiarum**, v. 25, n. 01, p. 1-7, 2003.

GONELI, A. L. D. *et al.* Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 01, p. 135-140, 2007.

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

GONELI, A. L. D. *et al.* Cinética de secagem de grãos de café descascado em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. Especial Café, n. 11, p. 64-73, 2009.

HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. . **Transactions of the ASAE**, v. 17, p. 1167-1168, 1974.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory: temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 06, p. 169-174, 1961.

KARATHANOS, V. T. Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 04, p. 337-44, 1999.

KASSEM, A. S. Comparative studies on thin layer drying models for wheat. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON AGRICULTURAL ENGINEERING, 13th., 1998, Morocco. [Holdings]. Morocco: [s. n.], 1998. v. 06.

KRZYZANOWSKI, F. C.; WEST, S. H.; FRANÇA NETO, J. B. Drying soybean seed using air ambient temperature at low relative humidity. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, n. 02, p. 77-83, 2006.

LEWIS, W. K. The drying of solid materials. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 05, p. 427-433, 1921.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. The Thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 01, p. 75-97, 1996.

MARTINAZZO, A. P. *et al.* Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 03, p. 301-306, 2007.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A New model for single layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 07, p. 1503-1513, 2002.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A Thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 04, p. 513-518, 2005.

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

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. West Lafayette: Purdue University, 1949.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 04, p. 349-357, 2002.

QUEIROZ, D. M.; PEREIRA, J. A. M.; MELO, E. C. **Modelos matemáticos de simulação de secagem de grãos**. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1995. 59 p.

RAMESH, M. N. Moisture transfer properties of cooked rice during drying. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 36, n. 02, p. 245-255, 2003.

RESENDE, O. *et al.* Contração volumétrica na difusão líquida durante o processo de secagem do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 30, n. 02, p. 63-171, 2005.

RESENDE, O. *et al.* Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 01, p. 17-26, 2008.

RESENDE, O. *et al.* Modelagem matemática para a secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de concreto. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 31, n. 02, p. 189-196, 2009.

SANTOS, C. J. R. **Secagem de sementes de girassol via radiação infravermelho e convecção forçada de ar aquecido**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

SHARAF-ELDEEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A model for ear corn drying. **Transactions of the ASAE**, v. 23, p. 1261-1265, 1980.

SHARMA, G. P; PRASAD, S. Effective moisture diffusivity of garlic cloves undergoing microwave-convective drying, **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 04, p. 609-617, 2004.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying: a new model. **Transactions of ASAE**, v. 11, n. 04, p. 582-586, 1968.

ULLMANN, R. *et al.* Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 41, n. 03, p. 442-447, 2010.

VERMA, L. R. *et al.* Effects of drying air parameters on rice drying models. **Transactions of the ASAE**, v. 28, p. 296-301, 1985.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, v. 26, p. 457-465, 2001.

YAGCIOGLU, A.; DEGIRMENCIOGLU, A.; CAGATAY, F. Drying characteristics of laurel leaves under different conditions. *In: INTERNATIONAL CONGRESS ON AGRICULTURAL MECHANIZATION AND ENERGY, 7th., 1999, Adana. Proceedings...* Adana: Cukurova University, 1999. p. 565-569.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transaction of ASAE**, v. 11, p. 668-672,1978.

CAPÍTULO 2

Qualidade fisiológica de sementes do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) submetidas às diferentes temperaturas de secagem

Physiological quality of seeds of forage turnips (*Raphanus sativus* L.)
subjected to different drying temperatures

Resumo - O nabo forrageiro pode ser empregado para adubação verde e rotação de culturas, assim como na extração de óleo para produção de biodiesel. O objetivo do presente trabalho foi verificar o efeito de diferentes temperaturas de secagem na qualidade fisiológica de sementes de nabo forrageiro. As sementes utilizadas foram colhidas com teor de água de 26,5 (% b.u.) e secas até o teor de 8 (% b.u.). A secagem foi realizada em secador experimental mantendo as temperaturas controladas em 30, 40, 50, 60 e 70 °C e umidades relativas de 47,3; 26,2; 12,0; 10,1 e 5,1%, respectivamente. Após o processo de secagem foram realizados testes para avaliação da qualidade por meio das análises de absorção de água, condutividade elétrica, porcentagem de germinação e índice de velocidade de germinação (IVG). Conclui-se que o aumento da temperatura do ar de secagem até a temperatura de 60 °C ocasiona maior absorção de água das sementes de nabo forrageiro, e que as temperaturas de secagem não influenciaram no aumento da condutividade elétrica. Temperaturas de secagem até 60 °C não prejudicam a qualidade das sementes de nabo forrageiro, que apresenta nestas condições germinação superior a 85%.

Palavras-chave: oleaginosa, condições de secagem, qualidade de sementes.

Abstract - Forage turnips can be used for green manure and crop rotation, as well as the oil extraction for biodiesel production. The aim of this study was to analyze the effect of different drying conditions on the physiological quality of forage turnips seeds. Seeds were harvested at moisture content of 26.5 (% w.b.) and dried until of 8 (% w.b.). Drying was performed in experimental dryer at controlled temperature at 30, 40, 50, 60 and 70 °C and relative humidity of 47.3; 26.2; 12.0; 10.1 and 5.1% respectively. After drying seeds were analyzed by the water absorption, electrical conductivity, germination and germination speed index (GSI). It is concluded that increasing

the temperature of the drying air temperature to 60 °C increased water absorption of the seeds of forage turnip, and the drying temperature did not influence the increase in the electrical conductivity. Drying temperature at 60 °C did not affect the forage turnips seeds quality, that showed under these conditions germination values higher than 85%.

Key words – oilseed , drying conditions, seed quality.

Introdução

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) pertence à família Brassicaceae. Planta anual, alógama, herbácea e ereta (DERPSCH; CALEGARI, 1992), que tem sido empregada nas regiões Sul e Centro-Oeste e no Estado de São Paulo, como adubo verde de inverno ou planta de cobertura, em sistemas de cultivo conservacionistas (CRUSCIOL et al., 2005).

As sementes de nabo forrageiro apresentam teores de óleo na faixa de 40% a 54%, permitindo que a extração deste óleo seja realizada por extração mecânica com adequado rendimento, dispensando a necessidade de complexos industriais para extração por solventes, como no caso da soja (DOMINGOS, 2005). Além de possuir potencial produtivo em épocas de baixa utilização ou pousio das terras agricultáveis, pode se tornar matéria-prima de substancial interesse aos produtores rurais para produção de óleo no Programa de Produção e Uso do Biodiesel (SILVA, 2011).

Dentre as operações de pós-colheita, a secagem, se conduzida inadequadamente, tem papel significativo nas perdas da qualidade das sementes e grãos (FARONI et al., 2006). O aumento da atividade microbiana decorrente da secagem inadequada pode causar efeitos indesejáveis como alteração de coloração do tegumento, contribuir para o aquecimento da massa armazenada e perdas de fitomassa seca por meio da utilização de carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de energia na respiração (MAGAN; ALDRED, 2007).

Naturalmente, diversos fatores interferem na viabilidade das sementes, tanto do ponto de vista morfológico, quanto fisiológico, destacando-se, dentre eles, as condições predominantes durante a produção, colheita, manuseio, secagem e armazenamento. Nesse sentido, a redução do teor de água de sementes como resultado da secagem, atua diretamente na diminuição do metabolismo, o que pode contribuir para reduzir a taxa de deterioração e aumentar o período em que podem ser armazenadas sem ocasionar

redução da qualidade fisiológica (CARLESSO et al., 2008). Além disso, a água presente nas sementes influencia tanto a percentagem quanto a velocidade e uniformidade do processo germinativo; ademais, tem relação direta com a atividade de insetos e microrganismos, cuja intensidade é proporcional ao teor de água nas sementes (MARCOS FILHO, 2005).

No entanto, a secagem em condições de temperatura e umidade relativa do ar que geram elevadas taxas de remoção de água, pode afetar substancialmente a qualidade das sementes. A temperatura, a umidade relativa, a velocidade do ar, a taxa de secagem do produto, os teores de água inicial e final do produto, o sistema de secagem empregado e o tempo de residência do produto na câmara de secagem são os principais parâmetros que podem estar associados à redução da qualidade de grãos e sementes (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992).

O potencial fisiológico de sementes pode ser determinado com o uso do teste de germinação e dos testes de vigor das sementes. Testes baseados na integridade do sistema de membranas celulares estimam o vigor das sementes e permitem que a deterioração seja detectada em sua fase inicial (MARCOS FILHO, 1999). Neste sentido, o teste de condutividade elétrica avalia a qualidade das sementes indiretamente por meio da determinação da quantidade de lixiviados na solução de embebição das sementes (VIEIRA, 2002). O princípio básico dessa técnica é a medição da quantidade de eletrólitos liberados pela semente na água de embebição. Essa quantidade é diretamente proporcional ao grau de desorganização da membrana plasmática e de sua permeabilidade (KRZYZANOWSKI; VIEIRA; FRANÇA NETO, 1999). Por outro lado, a reidratação de materiais é um processo complexo que tem como objetivo reconstituir as características originais do produto, ao ser submetido ao contato com uma fase líquida (BILBAO-SÁINZ; ANDRÉS; FITO, 2005).

De acordo com Borém, Marques e Alves (2008b) em análise ultraestrutural da secagem de sementes de café com pergaminho em altas temperaturas, verificou-se que a temperatura de 60 °C proporcionou coalescência e ruptura das vesículas e das membranas da célula, causando obstrução dos espaços intercelulares.

Para avaliação da danificação mecânica no tegumento e na estrutura das sementes podem ser utilizadas análises de absorção de água e o teste de condutividade elétrica. De acordo com a temperatura de secagem, o tegumento das sementes pode

apresentar microfissuras as quais permitem melhor passagem de água para o seu interior e lixiviação de íons.

O teste de germinação é o principal atributo utilizado para a avaliação da qualidade fisiológica das sementes e permite conhecer o potencial de germinação de um lote em condições favoráveis; os resultados do teste são utilizados para determinar a taxa de semeadura e para a comparação do valor de lotes para a comercialização, pois possibilita a obtenção de resultados comparáveis entre laboratórios (CARVALHO; NAKAGAWA, 2000).

Segundo Marcos Filho (2005) e Andrade et al. (2006), a germinação das sementes inicia com a embebição, que é o mecanismo de absorção de água. O processo de embebição de água pela semente desencadeia uma sequência de mudanças metabólicas que culminam com a protrusão da radícula (CARVALHO; NAKAGAWA, 2000). Entre os testes de vigor mais conhecidos, incluem-se a velocidade de germinação e a primeira contagem do teste de germinação. Esses testes são de fácil execução, uma vez que a coleta de dados é efetuada no próprio teste de germinação. O teste de velocidade de germinação considera que lotes cujas sementes germinam mais rapidamente são mais vigorosos, havendo, portanto, relação direta entre a velocidade de germinação e vigor das sementes (SILVA; VIEIRA, 2006).

Testes de vigor para avaliação da qualidade da semente após a secagem vêm sendo utilizados por diferentes pesquisadores, Rosa et al. (2000), em milho, Andrade et al. (2006), em feijão, Krzyzanowski, West e França Neto (2006), em amendoim, Silva et al. (2007), em soja e Borém et al. (2008a), em café.

Na literatura, existe carência de informações a respeito das alterações que podem ocorrer nos atributos da qualidade de semente de nabo forrageiro durante o processo de secagem. Portanto, torna-se relevante à execução de trabalhos referentes ao assunto, que possam gerar informações teóricas e práticas para melhorar a conservação pós-colheita deste produto. Assim, objetivou-se verificar o efeito da temperatura de secagem na qualidade fisiológica de sementes de nabo forrageiro.

Material e métodos

O presente trabalho foi realizado nos laboratórios de Pós-Colheita de Produtos Vegetais (PCPV) e de Sementes do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – *Campus* Rio Verde. Utilizaram-se sementes de nabo forrageiro (*Raphanus*

sativus L.) provenientes de cultivo na área experimental, colhidas manualmente, com teor de água inicial de, aproximadamente, 0,26 (decimal b.u.).

A secagem do nabo forrageiro foi realizada em secador experimental mantido nas temperaturas controladas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C e umidades relativas de 47,3; 26,2; 12,0; 10,1 e 5,1%, respectivamente. Bandejas contendo 0,350 kg de amostra foram pesadas periodicamente até o ponto final estabelecido para a secagem, de 8 (% b.u.), definido como o teor de água para o armazenamento seguro.

O teor de água do nabo forrageiro foi determinado por gravimetria, utilizando o método da estufa a 105 ± 3 °C, durante 24 horas, com três repetições (BRASIL, 2009).

Para a avaliação da secagem das sementes de nabo forrageiro, procedeu-se à determinação da taxa de redução de água do produto de acordo com a seguinte expressão:

$$TRA = \frac{Ma_0 - Ma_i}{Ms \cdot (t_i - t_0)} \quad (1)$$

em que:

TRA : taxa de redução de água ($\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$);

Ma_0 : massa de água total anterior (kg);

Ma_i : massa de água total atual (kg);

Ms : massa seca (kg);

t_0 : tempo total de secagem anterior (h);

t_i : tempo total de secagem atual (h).

Para a determinação da absorção de água pelas sementes depois da secagem, as amostras foram submetidas à embebição em água destilada durante um período de doze horas. Foi utilizado um recipiente plástico contendo 40 mL de água destilada juntamente com 10 g de sementes, perfazendo uma relação em massa de 4:1. Depois do período de hidratação, as amostras foram retiradas dos recipientes e colocadas sobre papel de filtro para escoamento da água superficial durante dois minutos. O teor de água depois da absorção foi obtido por meio da seguinte equação:

$$X^* = \frac{M_e - M_s}{M_s} \quad (2)$$

em que:

X^* : teor de água do produto, (% b.u.);

M_e : massa depois da embebição (kg);

M_s : massa seca do produto (kg).

O teste de condutividade elétrica foi realizado segundo metodologia descrita por Vieira e Krzyzanowski (1999), com adaptações conforme apresentado na Figura 2, sendo realizado um teste com as medições da condutividade elétrica em intervalos de uma hora por um período de 12 horas até quando foi verificada a germinação das sementes.

Para a realização do teste foram contadas e pesadas quatro subamostras de 50 sementes, de cada tratamento. Às amostras adicionou-se 75 mL de água deionizada, as quais foram mantidas em uma câmara a 25 °C. Após embebição por períodos superiores a 12 horas houve germinação, motivo pelo qual a metodologia foi adaptada. Nessa hora, foi efetuada a leitura da condutividade elétrica por meio de condutivímetro portátil, marca Instrutherm, modelo CD-850, expresso em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, o resultado obtido foi dividido pela massa de cada amostra, expressando o valor final da condutividade em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

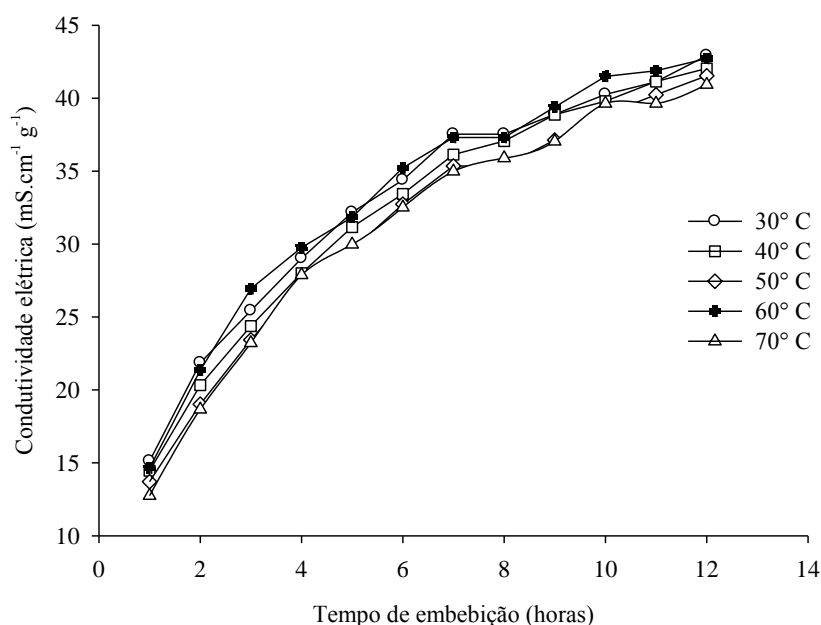


Figura 1- Evolução dos valores da condutividade elétrica durante o período de embebição das sementes de nabo forrageiro até 12 horas.

Para o teste de germinação, as sementes foram tratadas com fungicida sistêmico e de contato Vitavax® Thiram 200 SC na proporção de 500 mL do produto para 100 kg de sementes e 0,3 L de água destilada. O teste de germinação foi conduzido com quatro subamostras de 25 sementes de cada lote, em rolos de papel toalha tipo

“Germitest”, em caixas tipo “Gerbox”, as quais foram mantidas em germinador, regulado para manter a temperatura constante de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A quantidade de água adicionada foi equivalente a 2,5 vezes a massa do substrato seco, visando o umedecimento adequado e, conseqüentemente, a uniformização do teste. As interpretações foram efetuadas a partir do segundo 2º dia depois da sementeira, segundo os critérios estabelecidos nas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009), computando o Índice de Velocidade de Germinação (IVG) e a porcentagem média de germinação.

$$\text{IVG} = n_1 \cdot d_1^{-1} + n_2 \cdot d_2^{-1} \dots n_n \cdot d_n^{-1} \quad (3)$$

em que:

n_1 : sementes germinadas no primeiro dia da contagem;

n_2 : sementes germinadas no segundo dia da contagem;

n_n : sementes germinadas no enésimo dia da contagem;

d_1 : primeiro dia,

d_2 : segundo dia;

d_n : enésimo dia.

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente ao acaso, com cinco tratamentos (temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70 °C) e quatro repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de variância e regressão polinomial. Quando necessário se fez a comparação das médias pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Resultados e discussões

Verificou-se que para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C os tempos de secagem das sementes foram de 19; 9,5; 5,2; 3 e 2,5 horas, respectivamente, considerando a redução do teor de água de 26,5 para 8 (% b.u.) (FIG. 2).

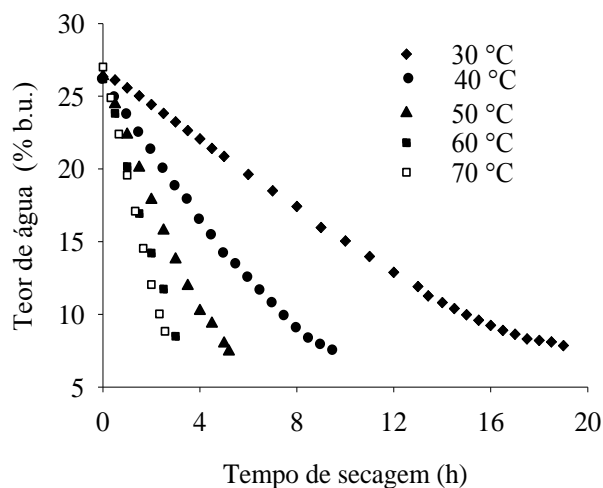


Figura 2 - Curvas de secagem para as sementes de nabo forrageiro nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Pode-se observar a influência da temperatura sobre as curvas de secagem das sementes de nabo forrageiro. O aumento da temperatura do ar de secagem proporcionou maior taxa de remoção de água da semente pelo maior gradiente de umidade entre a semente e o ar, conseqüentemente ocasiona decréscimo no tempo necessário para diminuir o teor de água até o valor desejado. Nota-se também que a taxa de evaporação de água diminui ao longo da secagem, visto que as sementes tendem a alcançar o teor de água de equilíbrio.

Resultados similares foram encontrados ao avaliar a influência da velocidade e da temperatura do ar de secagem dos grãos de soja, sendo a transferência de água maior na fase inicial da secagem e nas temperaturas mais elevadas: 90, 80, 70, 60 e 45°C (BOERI; KHATCHATOURIAN, 2005) e para semente de pinhão manso, Ullmann et al. (2010) constataram que o tempo médio decorrido para a secagem a 70 °C foi de 3,0 h e a 30 °C de 12,5 h. Entretanto, o mesmo não ocorreu para as sementes de feijão adzuki (*Vigna angularis* (Willd.) Ohwi e H. Ohashi (Fabaceae)) ao serem submetidas às mesmas condições do ar de secagem, porque o tempo decorrido foi de 49,0 h para que o produto atingisse o teor de água de 10% b.u., na temperatura de 30 °C (ALMEIDA et al., 2009). Desta forma, evidencia-se então a maior velocidade para remoção de água nas sementes com alto teor de óleo pela baixa afinidade que esses compostos químicos têm com a água.

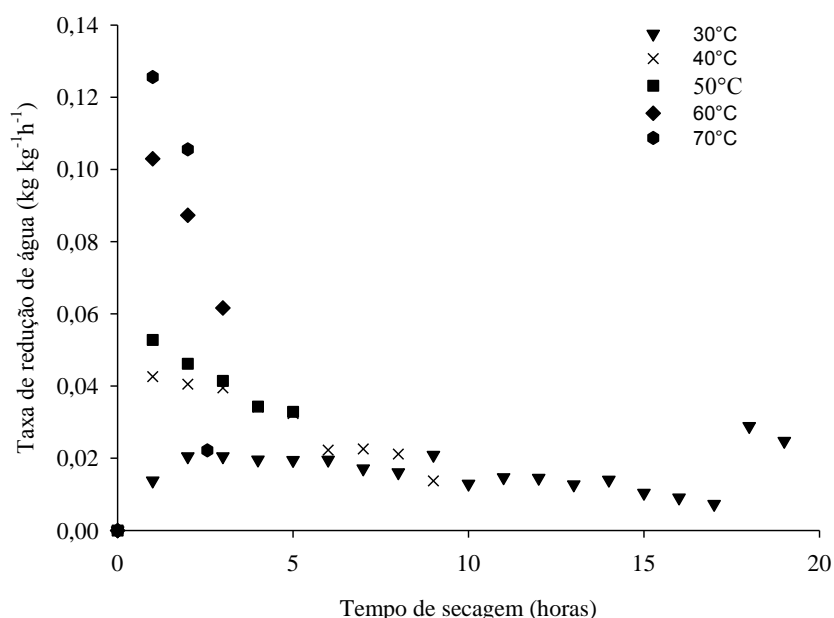


Figura 3 - Taxa de redução de água ($\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$) de sementes de nabo forrageiro nas temperaturas de secagem de 30, 40, 50, 60 e 70°C ao longo do tempo (horas).

Verificou-se na Figura 2, que as maiores taxas de redução no teor de água, ocorreram nas temperaturas mais elevadas, sendo que o maior teor de água foi observado no início da secagem para a temperatura de 70° C com magnitude de 0,1256 $\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$. No final da secagem, a água se encontra fortemente ligada, necessitando de maior energia para a sua evaporação, assim a secagem ocorre mais lentamente, resultando em menores valores da taxa de redução de água (RESENDE et al., 2010).

Os resultados da análise de variância indicaram que houve diferenças significativas nos valores de condutividade elétrica entre os tratamentos.

Tabela 1 - Resumo da análise de variância para a condutividade elétrica, absorção de água, germinação e índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de nabo forrageiro submetidas à secagem em diferentes temperaturas.

Variáveis analisadas	Quadrados médios	Coefficiente de variação (%)
Absorção de água	0,0742 ^{**}	9,83
Condutividade elétrica	20,5 ^{NS}	8,75
Germinação	126,0 [*]	5,88
IVG	3,621 [*]	7,67

^{**}Significativo a 1% pelo teste F. ^{*}Significativo a 5% pelo teste F. ^{NS} Não significativo.

Os valores médios encontrados foram de 34,60; 40,66; 38,88; 38,05; 37,98 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C, os quais não diferiram significativamente entre si. Este fato pode ser justificado em virtude do tegumento se mostrar resistente à liberação de íons lixiviados mesmo com o aumento da temperatura. Os valores de condutividade elétrica baixos indicam pequena liberação de exsudatos, revelando pequena intensidade de desorganização dos sistemas de membranas das células mesmo nas maiores temperaturas (SANTOS, 2007).

Segundo Faroni et al. (2006), a condutividade elétrica também não diferiu significativamente em sementes de feijão colhidos com teor de água de 18,7 (% b.u.) e secas até 12 % (b.u), nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, obtendo valores de 65,95; 68,54; 69,34; 74,94 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Os valores médios do teste de absorção foram 47,1; 47,9; 47,4; 55,0; 50,5 (% b.u.) respectivamente para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Tabela 2 - Análise de variância para absorção de água, germinação e índice de velocidade de germinação (IVG) de sementes de nabo forrageiro submetidas a secagem em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Variáveis analisadas		
	Absorção de água (% b.u)	Germinação (%)	IVG
30	47,09b	92,00a	11,26a
40	47,92b	86,50ab	10,64a
50	47,37b	87,50ab	10,50a
60	54,96a	90,25a	10,67a
70	50,50ba	77,50b	8,71b

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si não pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Observa-se que na temperatura de 60 °C, a absorção de água foi significativamente maior do que em 30, 40 e 50 °C, mas não em 70 °C, cuja absorção foi estatisticamente igual a todas as temperaturas. Desta forma, pode-se dizer que temperaturas de secagem a partir de 60 °C removem a água do interior das sementes de nabo forrageiro com maior velocidade, ocasionando danos que causam problemas na absorção de água.

Ainda na Tabela 2, são apresentados os valores de germinação e do IVG das sementes submetidas às diferentes condições de ar. Os valores médios de germinação foram 92; 86,50; 87,50; 90,25 e 77,5% respectivamente, para as temperaturas de secagem 30, 40, 50, 60 e 70 °C. Em suma, 30 e 60 °C obtiveram maiores médias somente comparativamente quando comparadas a 70 °C. Observa-se ainda na Tabela 2, que na temperatura de 70 °C a germinação sofre acentuada redução, indicando maior redução de qualidade nesta condição de secagem.

Os valores médios dos índices de velocidade de germinação foram 11,26; 10,64; 10,50; 10,67 e 8,71; respectivamente, para as temperaturas de secagem 30, 40, 50, 60 e 70 °C. Os maiores valores de IVG foram para as sementes secas a 30, 40, 50 e 60 °C, as quais não diferiram significativamente entre si. As sementes submetidas à secagem na temperatura de 70 °C apresentaram menor valor de IVG, provavelmente pela alta temperatura da secagem que ocasionou redução na qualidade fisiológica das sementes.

Para sementes de mamona colhidas com teor de água médio entre 25 e 30% (b.u.), conforme Zuchi et al. (2009), a elevação da temperatura de secagem a 60 °C prejudicou significativamente sua qualidade fisiológica. Para Baker, Paulsen e Van-zweden (1991) e Guimarães (2000), o teste de germinação apresenta limitações para identificar diferenças de qualidade fisiológica entre as sementes e que a redução da

germinação por altas temperaturas de secagem é por causa dos danos na membrana celular ou à desorganização de componentes celulares.

Conclusões

1. O aumento da temperatura do ar de secagem até a temperatura de 60 °C ocasiona maior absorção de água das sementes de nabo forrageiro.
2. As temperaturas de secagem das sementes de nabo forrageiro não influenciaram no aumento da condutividade elétrica.
3. As temperaturas de secagem até 60 °C não prejudicam a qualidade das sementes de nabo forrageiro, que apresenta nestas condições germinação superior a 85%.

Referências

ALMEIDA, D. P. *et al.* Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 72 - 83, jan/abr. 2009.

ANDRADE, E. T. *et al.* Cinética de secagem de sementes de feijão. **Engevista**, v.8, n.2, p. 83-95, 2006.

BAKER, K. D.; PAULSEN, M. R.; VAN-ZWEDEN, J. Hybrid and drying rate effects on seed corn viability. **Transactions of the ASAE**, v.34, n.2, p.499-506, 1991.

BILBAO-SÁINZ, C.; ANDRÉS, A.; FITO, P. Hydration kinetics of dried apple as affected by drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v.68, p.369-376, 2005.

BOERI, C. N.; KHATCHATOURIAN, O. Simulação do processo de secagem de grãos de soja utilizando modelagem matemática. CNMAC. **In:** Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional. Anais. 2005. p. CD-Rom.

BORÉM, F.M. *et al.* Qualidade do café natural e despulpado após secagem em terreiro e com altas temperaturas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1609-1615, 2008a.

BORÉM, F.M.; MARQUES, E.R.; ALVES, E.; Ultrastructural analysis of drying damage in parchment Arabica coffee endosperm cells. **Biosystems Engineering**, v.99, n.1, p.62- 66, 2008b.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 399p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: van Nostrand Reinhold, 1992. 450p.

CARLESSO, V.O. *et al.* Secagem, armazenamento e qualidade fisiológica de sementes de maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.33, n.1, p. 9-18, 2008.

CARVALHO, N.M.; NAKAGAWA, J. **Sementes: ciência, tecnologia e produção**. 4. ed. Jaboticabal: Funep, 2000. 588p.

CRUSCIOL, C.A.C. *et al.* Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.2, p.161-168, 2005.

DERPSCH, R.; CALEGARI, A. **Plantas para adubação verde de inverno**. Londrina: Iapar, 1992. 80p. (Circular, 73).

DOMINGOS, A.K. **Otimização da etanólise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FARONI, L.A. *et al.* Influência do conteúdo de umidade de colheita e temperatura de secagem na qualidade do feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.1, p.148–154, 2006.

GUIMARÃES, R.M. **Tolerância à dessecação e condicionamento fisiológico em sementes de cafeeiro (*Coffea arabica*, L.)**. 2000. 180f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

KRYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina: ABRATES, 1999. 218 p.

KRYZANOWSKI, F.C.; WEST, S.H.; FRANÇA NETO, J.B. Drying peanut seed using air ambient temperature at low relative humidity. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, n.3, p.01-05, 2006.

MAGAN, N.; ALDRED, D. Post-harvest control strategies: Minimizing in the food chain. **International Journal of Food Microbiology**, v.119, n.1-2, p.131-139, 2007.

MARCOS FILHO, J. **Fisiologia das sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: FEALQ, 2005. 495p.

MARCOS FILHO, J. Testes de vigor: importância e utilização. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Ed.). **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina: ABRATES, 1999. p.11-1.2

ROSA, S.D.V.F. *et al.* Eficácia do teste de condutividade elétrica para uso em Estudos de danos de secagem em sementes de milho. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 22, n. 1, p.54-63, 2000.

RESENDE, O.; RODRIGUES, S.; SIQUEIRA, V. C.; ARCANJO, R. V. Cinética da secagem de clones de café (*Coffea canephora*, Pierre) em terreiro de chão batido. **Acta Amazônica**, v.40,n.1, p.247-256, 2010.

SANTOS, F. C. **Biometria, germinação e qualidade fisiológica de sementes de *Tabebuia chrysotricha* (Mart. Ex A. Dc.) Standl. provenientes de diferentes matrizes.** Jaboticabal, 2007. 48 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal.

SILVA, P. A. *et al.* Análise fisiológica e ultra-estrutural durante o desenvolvimento e a secagem de sementes de soja. **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v. 29, n. 2, p.15-22, 2007.

SILVA, A.R.B. *et al.* Comportamento de cultivares de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) em função da variação do espaçamento entre linhas. Disponível em: <<http://www.portaldobiodiesel.gov.br>>. Acesso em 25 fev. 2011.

ULMANN, R. *et al.* Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 3, p. 442-447, 2010.

VIEIRA, R.D. *et al.* Condutividade elétrica e teor de água inicial das sementes de soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 9, p. 1333-1338, 2002. .

VIEIRA, R.D.; KRZYZANOWSKI, F.C. Teste de condutividade elétrica. In: KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA NETO, J.B. (Eds.). **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina, PR: ABRATES, 1999. Cap. 4, p.1-26.

ZUCHI, J. *et al.* Retardamento de colheita, método de secagem e qualidade de sementes de mamona. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n.3, p.9-15, 2009.

CAPÍTULO 3

Isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.)

Desorption isotherms of forage turnips seeds (*Raphanus sativus* L.)

Resumo – Objetivou-se neste trabalho, determinar as isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro para diversas condições de temperatura e atividades de água e ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno e obter os valores do calor isostérico de dessorção em função do teor de água de equilíbrio do produto. O teor de água de equilíbrio das sementes de nabo forrageiro foi determinado pelo método dinâmico-gravimétrico para temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C e atividades de água para cada temperatura, entre 0,27 a 0,82 (decimal). A partir dos resultados obtidos foi calculado o calor isostérico para cada teor de água de equilíbrio. Observou-se que o teor de água de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura para uma dada atividade de água à semelhança dos produtos higroscópicos. Aos dados experimentais foram ajustados diversos modelos matemáticos disponíveis na literatura (Chung Pfof, Copace, Halsey Modificado, Henderson, GAB, Oswin, BET, Sabbah e Sigma Copace). Segundo os parâmetros estatísticos de análise, o modelo de Copace foi o que descreveu melhor a higroscopicidade do nabo forrageiro. Observou-se que o calor isostérico aumenta com a diminuição do teor de água do produto, indicando que com a redução do teor de água aumenta a energia necessária para a remoção de água. Os valores de calor isostérico para as sementes de nabo forrageiro na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.) variaram de 4.204,78 a 2.852,4 kJ kg⁻¹.

Palavras-chave: oleaginosa, equilíbrio higroscópico. modelagem matemática, calor isostérico.

Abstract –The objective of this work was to determine the desorption isotherms of forage turnip seeds for different conditions of temperature and water activities and adjust different mathematical models to experimental data, selecting one that best represents the phenomenon and obtain the values of desorption isosteric heat according to equilibrium moisture content of the product. The equilibrium moisture of forage

turnip seeds was determined by gravimetric dynamic method at temperatures 25, 30, 35 e 40 °C and water activities for each temperature, between 0.27 to 0.82. From the results it was calculated the isosteric heat for each equilibrium moisture content. It was observed that the equilibrium moisture content decreases with increasing temperature for a given water activity like the hygroscopic products. Experimental data were fitted to several mathematical models available in the literature (Chung Pfof, Copace, Modified Halsey, Henderson, GAB, Oswin, BET, Sabbah and Copace Sigma). According to the parameters of statistical analysis, the model Copace is the best that describes the hygroscopicity of forage turnip. It was observed that the isosteric heat increases with decreasing moisture content of the product indicating that decreasing moisture content increases the energy needed to remove the water. The isosteric heat values for forage turnip seeds in the range of moisture content from 3.33 to 11.30 (% d.b.) ranged from 4,204.78 to 2,852.4 kJ kg⁻¹.

Key words: oilseed, hygroscopic equilibrium, mathematical modeling, isosteric heat.

Introdução

Tendo em vista a crescente demanda de alternativas aos combustíveis de origem fóssil, diversas plantas vêm sendo estudadas com objetivo de fornecimento de óleo para produção de biocombustíveis. Dentre estas, o nabo forrageiro vem surgindo como matéria-prima potencial para a obtenção de biocombustível, porque as suas sementes apresentam teores de óleo na faixa de 40% a 54% (DOMINGOS, 2005).

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) pertencente à família Brassicaceae está entre as mais antigas espécies usadas para a produção de óleo vegetal, sendo cultivado principalmente na Ásia Oriental. Além de ser utilizado na extração de óleo para produção de biodiesel, é empregado para adubação verde e rotação de culturas (DERPSCH; CALEGARI, 1992) e esta cultura tem sido empregada nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil, como adubo verde de inverno e como planta de cobertura, para proteger o solo contra erosões (CRUSCIOL et al., 2005).

Durante o armazenamento podem ocorrer mudanças físicas, químicas e microbiológicas que, dependendo da interação entre estes fatores e o ambiente, podem ocasionar perdas na sua qualidade. Assim, faz-se necessário o conhecimento das relações existentes entre o produto, a temperatura e a umidade relativa do ar,

objetivando iniciativas e estudos com a finalidade de amenizar estas possíveis alterações (RESENDE et al., 2006) .

Os grãos de Brassicaceas são materiais higroscópicos capazes de absorver, reter ou eliminar água, e procuram sempre estabelecer um equilíbrio de umidade com o ar em seu redor (ARAUJO et al., 2005). A relação entre o teor de água de equilíbrio e a atividade da água, constitui fator essencial nos projetos e estudos de sistemas de pós-colheita e na modelagem da longevidade das sementes (ARAUJO et al., 2001).

O comportamento higroscópico de diversos produtos agrícolas tem sido estudado por vários pesquisadores, que descrevem modelos distintos para expressar o teor de água de equilíbrio em função da temperatura e umidade relativa do ar (BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992; SUN; WOODS, 1994; MOREY et al., 1995; CHEN; JAYAS, 1998; CORRÊA et al., 1998; CHEN, 2000; OLIVEIRA; CAVALCANTE MATA; DUARTE, 2004; GINER; GELY, 2005; RESENDE et al., 2006; FRANCISCO ; USBERTI; TONELI, 2007; GONELI, 2008; BASTOS, 2009)

A utilização de equações matemáticas para estimar o teor de água de equilíbrio higroscópico apresenta a vantagem de predição de valores de atividade de água do produto, em condições ambientais de difícil determinação experimental. A relação entre o teor de água de um produto e a umidade relativa de equilíbrio, a uma determinada temperatura, pode ser expressa por meio de curvas características de umidade de equilíbrio, denominadas isotermas. Numerosos são os modelos com capacidade de prever uma isoterma (RESENDE, 2006).

Entretanto, para o estabelecimento de isotermas que representam essa relação de equilíbrio, são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que nenhum modelo teórico desenvolvido tem sido capaz de estimar com precisão o teor de água de equilíbrio para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar (MULET et al., 2002).

Para remover a água associada a um material higroscópico, a energia necessária é maior do que a utilizada para vaporizar igual quantidade de água livre, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Esse adicional de energia, em virtude das forças de ligação entre a água e a superfície da substância adsorvente, é denominado calor isostérico de dessorção nos processos de secagem, constituindo em um bom parâmetro para estimar a quantidade mínima de calor exigida para remover uma quantidade de água do produto (WANG; BRENNAN, 1991).

O conhecimento do calor isostérico em função do teor de água de equilíbrio é essencial nos estudos de secagem e armazenamento de produtos agrícolas, servindo para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem, além de fornecer dados sobre o estado da água no produto.

Diante da importância do conhecimento da higroscopicidade dos produtos agrícolas, objetivou-se neste trabalho determinar as isotermas de sorção das sementes de nabo forrageiro para diversas condições de temperatura e atividades de água e ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno, e obter os valores do calor isostérico de dessorção em função do teor de água de equilíbrio do produto.

Materiais e métodos

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – IF Goiano - *Campus* Rio Verde, localizado no município de Rio Verde, GO. Para a condução do experimento, foram utilizadas sementes de nabo forrageiro cultivadas na área experimental do IF Goiano – *Campus* Rio Verde.

As sementes do nabo forrageiro foram colhidas manualmente com teor de água de, aproximadamente, 36 (% b.s.).

Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro foi utilizado o método dinâmico-gravimétrico. A dessorção do produto em camada delgada foi realizada para diferentes condições controladas de temperatura (25, 30, 35 e 40 °C) e atividades de água entre 0,27 e 0,82 (decimal), até que o produto atingisse seu teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada.

As condições ambientais para realização dos testes de higroscopicidade foram fornecidas por meio de uma câmara condicionadora de atmosfera. As amostras, contendo cada uma 10 g de produto, foram envolvidas por um tecido permeável (tipo voile) para permitir a passagem do ar através das sementes e colocadas no interior do equipamento. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um psicrômetro instalado próximo às bandejas, contendo as amostras.

Durante o processo as amostras foram pesadas periodicamente e o equilíbrio higroscópico foi atingido quando a variação da massa permaneceu, aproximadamente, invariável durante três pesagens consecutivas.

Os teores de água do nabo forrageiro foram determinados por gravimetria, utilizando a estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em três repetições (BRASIL, 2009).

Aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas, cujas expressões estão apresentadas na Tabela 1.

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

Designação do modelo	Modelo	
$Xe^* = \exp\{a - (b \cdot T) + [c \cdot \exp(a_w)]\}$	Sigma Copace	(1)
$Xe^* = a \cdot \left(a_w \frac{b}{T^c}\right)$	Sabbah	(2)
$Xe^* = (a + bT) / [(1 - a_w) / a_w]^{1/c}$	Oswin	(3)
$Xe^* = [\ln(1 - a_w) / (-a \cdot T + 273,16)]^{1/c}$	Henderson	(4)
$Xe^* = [\exp(a - b \cdot T) / -\ln(a_w)]^{1/c}$	Halsey Modificado	(5)
$Xe^* = (a \cdot b \cdot c \cdot a_w) / [(1 - c \cdot a_w) \cdot (1 - c \cdot a_w + b \cdot c \cdot a_w)]$	GAB	(6)
$Xe^* = \exp[a - (b \cdot T) + (c \cdot a_w)]$	Copace	(7)
$Xe^* = a - b \cdot \ln[-(T + c) \cdot \ln(a_w)]$	Chung Pfof	(8)
$Xe^* = \left\{1 / \left[(1 - a_w) \cdot \left(1 / a \cdot b + ((a - 1) / a \cdot b)\right)\right]\right\}$	BET	(9)

em que:

Xe^* : teor de água de equilíbrio, % b.s.;

a_w : atividade de água, decimal;

T: temperatura, °C;

a, b, c: coeficientes que dependem do produto.

Para o ajuste dos modelos matemáticos foi realizada a análise de regressão não linear, pelo método Gauss Newton, utilizando o programa STATISTICA 7.0[®]. Para verificar o grau de ajuste de cada modelo foi considerada a significância do coeficiente de regressão pelo teste t, adotando o nível de 5% de probabilidade, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), os valores do erro médio relativo (P), do erro médio

estimado (SE), o teste de *Qui*-quadrado (χ^2) ao nível de significância de 1% e o intervalo de confiança a 99 % ($P < 0,01$) e a verificação do comportamento da distribuição dos resíduos. Considerou-se o valor do erro médio relativo inferior a 10% como um dos critérios para a seleção dos modelos de acordo com Mohapatra e Rao (2005). Os erros médios relativo e estimado e o teste de *Qui*-quadrado para cada modelo, foram calculados conforme as seguintes expressões, respectivamente:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (10)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (11)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (12)$$

em que:

Y : valor observado experimentalmente;

\hat{Y} : valor calculado pelo modelo;

n : número de observações experimentais;

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

Os valores do calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial), para cada teor de água de equilíbrio, foram obtidos por meio da equação Clausius-Clayperon (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976), conforme seguinte expressão:

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (13)$$

em que:

a_w : atividade de água, decimal;

T_a : temperatura absoluta, K;

Δh_{st} : calor isostérico líquido de sorção, kJ kg^{-1} ;

R: constante universal dos gases, $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, sendo para o vapor d'água $0,4619 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Integrando a Equação 13 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, o calor isostérico líquido de sorção pode ser encontrado, para cada teor de água de equilíbrio, conforme a Equação 14 (WANG; BRENNAN, 1991):

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_a} + c \quad (14)$$

em que:

c: coeficiente do modelo.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir das isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro, utilizando o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais. O calor isostérico integral de sorção foi obtido adicionando aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre de acordo com a equação 15:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot \exp(-b \cdot X_e^*) + L \quad (15)$$

em que:

Q_{st} : calor isostérico integral de sorção, kJ kg^{-1} ;

L: calor latente de vaporização da água livre, kJ kg^{-1} ;

X_e^* : teor de água de equilíbrio, % b.s.;

a, b: coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre (L), em kJ kg^{-1} , necessário ao cálculo de Q_{st} , foi obtido utilizando a temperatura média (T) na faixa em estudo, em $^{\circ}\text{C}$, por meio da seguinte equação:

$$L = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (16)$$

Resultados e discussões

Os valores médios do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro obtidos por dessorção para as temperaturas de 25, 30, 35 e 40 $^{\circ}\text{C}$ e atividade de água entre 0,27 a 0,82 (decimal) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores médios do teor de água de equilíbrio (% b.s.) do nabo forrageiro, obtidos pelo processo de dessorção, em função da temperatura (°C) e da atividade de água (decimal, $\pm 0,03$).

Temperatura (°C)	Atividade de água (decimal)									
	0,27	0,30	0,37	0,40	0,45	0,52	0,67	0,75	0,77	0,82
25	-	5,04	-	-	6,60	6,95	-	10,88	-	-
30	-	-	4,57	-	-	6,36	8,42	-	10,21	-
35	-	-	4,36	-	-	5,83	7,92	-	-	11,30
40	3,33	-	-	3,61	-	5,69	7,54	-	-	-

Observa-se na Tabela 2, que para uma mesma temperatura, com a variação da atividade de água, tem-se um aumento significativo do teor de água de equilíbrio para as sementes de nabo forrageiro.

Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros dos modelos ajustados aos valores de teor de água de equilíbrio higroscópico para o nabo forrageiro, obtidos por dessorção, para diferentes condições de temperatura e atividades de água.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que os modelos matemáticos utilizados para descrever a higroscopicidade do nabo forrageiro apresentaram, para a maioria dos seus coeficientes, significância de regressão ao nível de 1% de probabilidade pelo teste t. Além disso, os modelos exibiram elevados valores do coeficiente de determinação superior a 97%, que de acordo com Madamba, Driscoll e Buckle (1996), indica uma representação satisfatória do fenômeno em estudo, exceto os modelos de Sabbah, GAB e BET. De acordo com estes pesquisadores, a utilização do coeficiente de determinação como o único critério de avaliação para a seleção dos modelos não lineares não constitui um bom parâmetro para representação do fenômeno. Então, para uma análise mais detalhada, utilizaram-se outros parâmetros estatísticos para respaldar a seleção do melhor modelo.

Tabela 3 - Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para o nabo forrageiro, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2), erros médios relativo (P), erros médios estimado (SE), *Qui* – quadrado (χ^2) e tendência de distribuição dos resíduos.

Modelos	Coeficientes	R^2 (%)	P (%)	SE (decimal)	χ^2	Distribuição dos Resíduos
Sigma Copace	a = 0,526674**	98,20	4,56	0,456	0,126	Tendenciosa
	b = 0,017192**					
	c = 1,085881**					
Sabbah	a = 2,708248 ^{NS}	73,07	15,86	6,846	1,899	Tendenciosa
	b = 1,099615**					
	c = -0,449622 ^{NS}					
Oswin	a = 9,265645**	98,21	4,45	0,456	0,126	Tendenciosa
	b = -0,102858**					
	c = 2,282053**					
Henderson	a = 0,001259**	97,90	4,86	0,533	0,148	Aleatória
	b = 8,169133 ^{NS}					
	c = 1,461112**					
Halsey Modificado	a = 3,825681**	97,95	4,91	0,521	0,144	Tendenciosa
	b = 0,032055**					
	c = 1,789397**					
GAB	a = 4,187278*	91,48	9,79	2,165	0,600	Tendenciosa
	b = 8,279825 ^{NS}					
	c = 0,801206**					
Copace	a = 1,335028**	98,06	4,41	0,493	0,137	Aleatória
	b = 0,016934**					
	c = 1,979293**					
Chung Pfof	a = 18,95765**	98,31	4,93	0,429	0,119	Tendenciosa
	b = 4,05666**					
	c = 2,60404 ^{NS}					
BET	a = -179,070**	75,00	13,58	6,125	1,637	Tendenciosa
	b = 0,401**					

**Significativo a 1% pelo teste t; *Significativo a 5% pelo teste t; ^{NS} Não significativo.

De acordo com os valores obtidos referentes ao erro médio estimado (SE), nota-se que os modelos Sigma Copace, Oswin, Copace e Chung Pfof apresentaram menores valores quando comparados aos demais. Ainda na Tabela 3, observa-se que os valores do erro médio relativo (P) foram inferiores a 10%, exceto para os modelos de Sabbah e BET, que de acordo com Mohapatra e Rao (2005), indica uma representação adequada do fenômeno estudado.

Em relação ao teste de *Qui*-quadrado (χ^2), os nove modelos analisados se encontram no intervalo de confiança de 99%. Entretanto, comparando a magnitude dos

valores, somente os modelos de Sigma Copace, Oswin, Copace e Chung Pfofost apresentaram menores valores em comparação aos demais.

Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais e os valores estimados por cada modelo (FIG. 1 e 2).

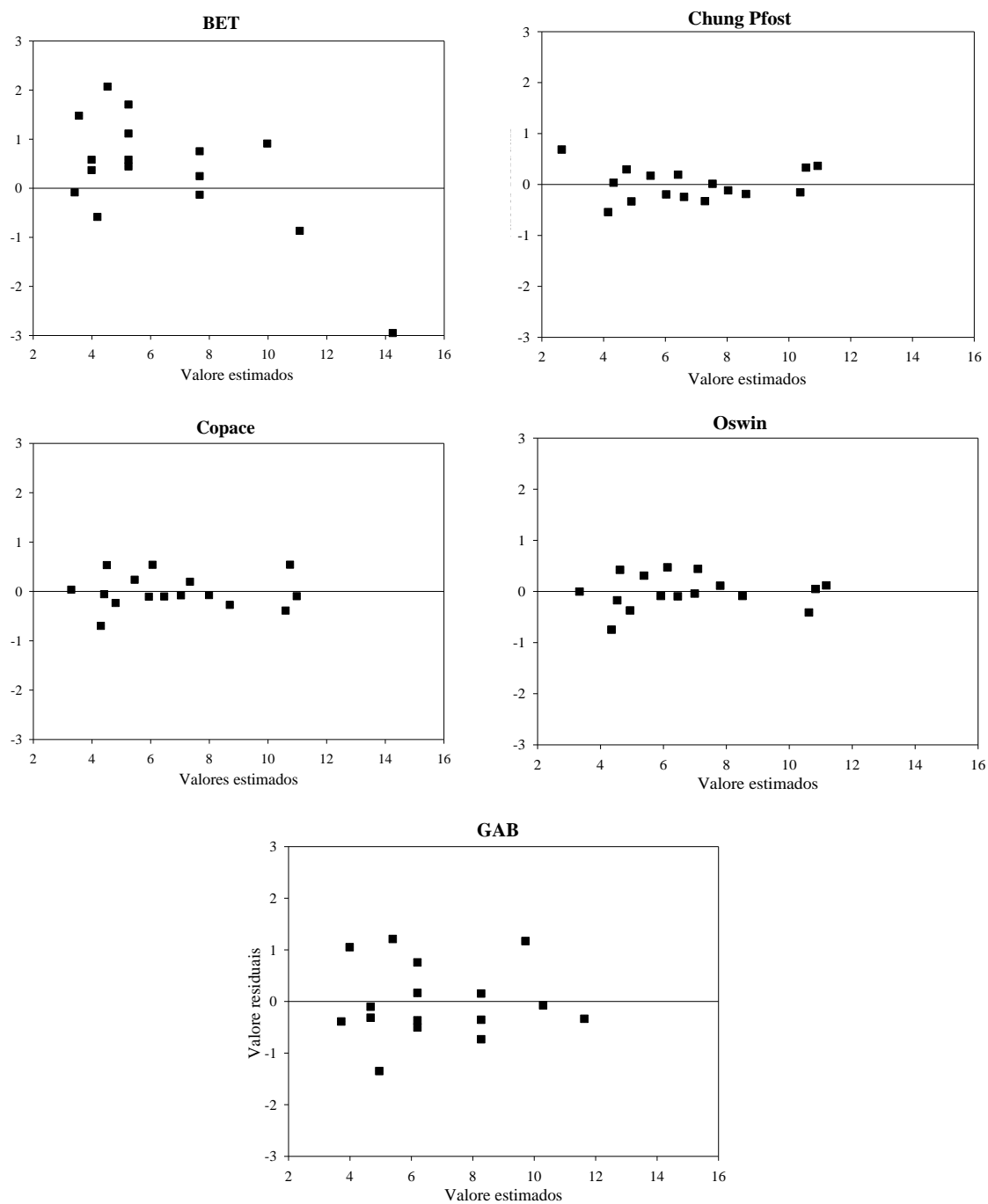


Figura 1 - Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de BET, Chung Pfofost, Copace, Oswin e GAB, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico do nabo forrageiro.

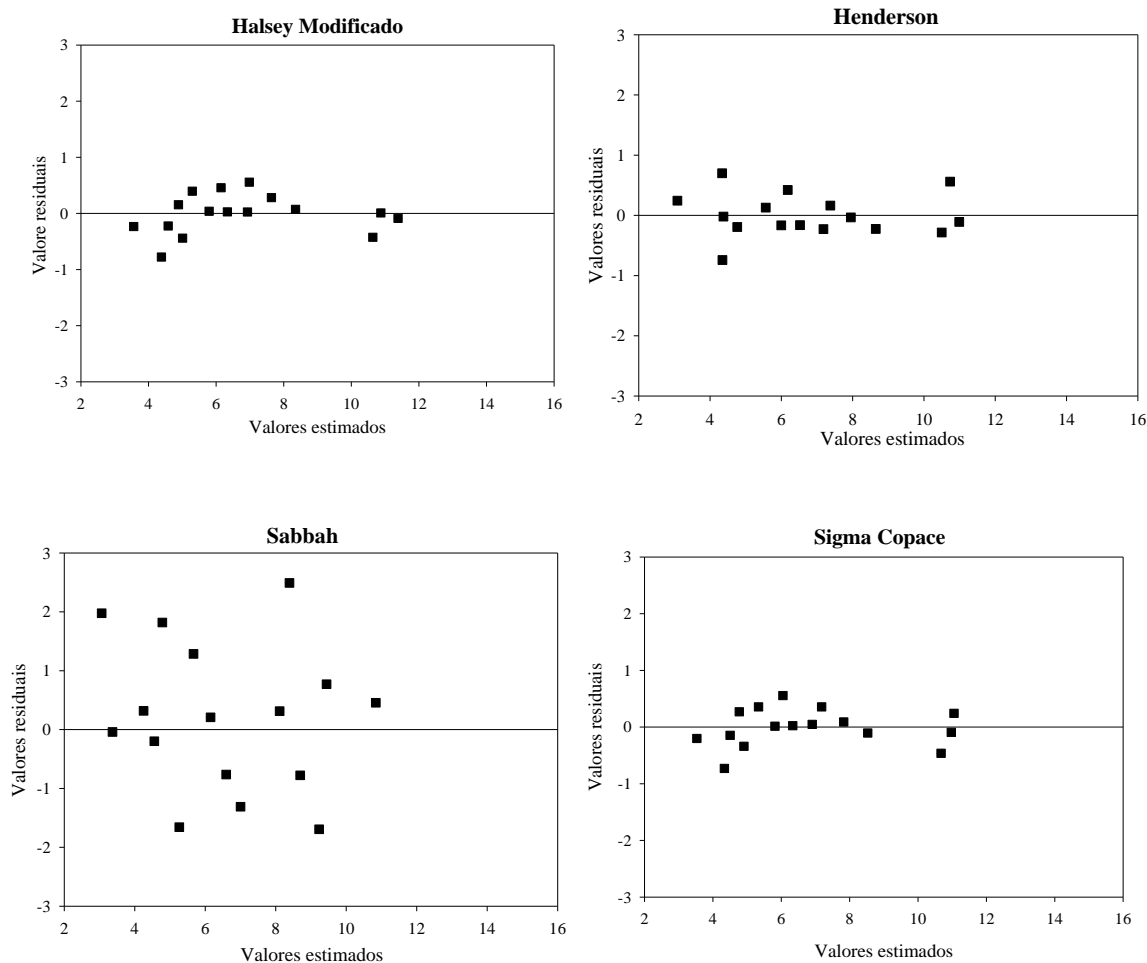


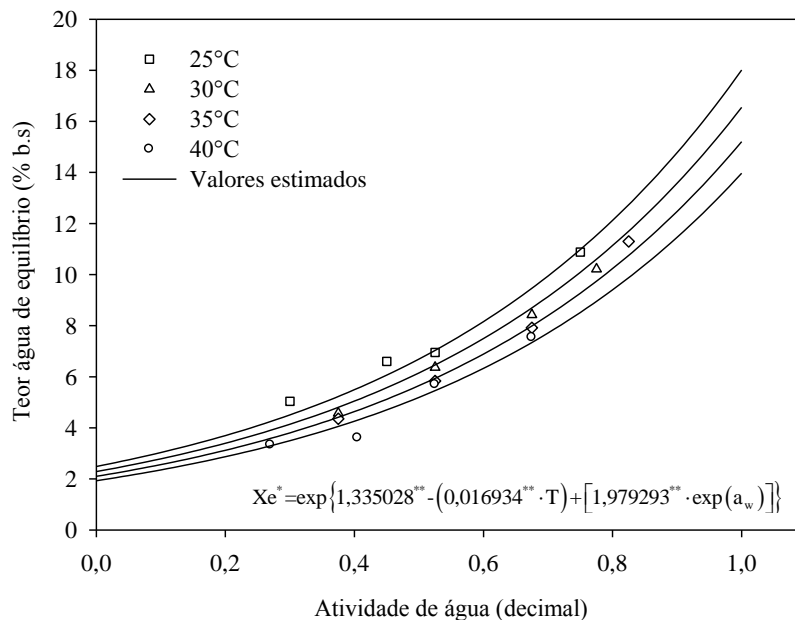
Figura 2 - Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Halsey modificado, Henderson, Sabbah e Sigma Copace em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico do nabo forrageiro.

Um modelo é considerado aleatório se os valores residuais se encontrarem próximos a faixa horizontal em torno de zero e também quando não formam figuras definidas, não indicando tendenciosidade dos resultados. Se apresentar distribuição tendenciosa, o modelo é considerado como inadequado para representar o fenômeno em questão (GONELI, 2008).

Verifica-se que, dentre a série testada, apenas os modelos de Henderson e Copace apresentaram distribuição aleatória dos resíduos, indicando ajuste mais adequado aos dados experimentais. Dentre estes, o modelo de Copace exibiu maior coeficiente de determinação e menores valores do erro médio relativo, do erro médio estimado e menor magnitude dos valores de *Qui*-quadrado, sendo selecionado para predição do equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro. Corrêa et al.

(1998), estudando o teor de água de equilíbrio de milho-pipoca, verificaram que o modelo de Copace foi o que melhor se ajustou aos seus dados experimentais.

Na Figura 3, estão apresentados os valores experimentais do teor de água de equilíbrio das sementes de nabo forrageiro, obtidos por dessorção, bem como suas isotermas calculadas pelo modelo de Copace.



** Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 3 - Valores experimentais de teor de água de equilíbrio higroscópico e isotermas de dessorção estimadas pelo modelo de Copace para as sementes de nabo forrageiro, em diferentes condições de temperatura e atividades de água.

Observa-se na Figura 3, que as isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro não se apresentaram na forma típica sigmoideal (tipo II), como observado para a maioria dos produtos agrícolas, como por exemplo, soja (AVIRA; AJIBOLA; ONI, 2004), trigo (CORRÊA et al., 2005), feijão (RESENDE et al., 2006), gêneros alimentícios (FURMANIAK; TERZYK; GAUDEN, 2007), arroz em casca (BASUNIA; ABE, 2001; IGUAZ ; VÍRSEDA, 2007) e mamona (GONELI, 2008). Assim as isotermas de nabo forrageiro podem ser classificadas como do tipo III (IUPAC, 1985). Tal comportamento indica que os principais constituintes do produto (solutos) apresentam pouca afinidade pelas moléculas de água, o que é perfeitamente explicável, por ser o produto constituído prioritariamente por lipídios e carboidratos (PENA; MENDONÇA; ALMEIDA, 2010).

Verifica-se ainda na Figura 3, que para uma atividade de água constante os valores de teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro

diminuíram com o aumento da temperatura, seguindo a mesma tendência da maioria dos produtos agrícolas (GONELI, 2008).

Diante da representação satisfatória do equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro o modelo de Copace foi utilizado para o cálculo dos valores de atividade de água, necessários para a determinação dos valores do calor isostérico líquido de dessorção.

Na Tabela 4, estão apresentadas as atividades de água, obtidas por meio do modelo de Copace, para as sementes de nabo forrageiro com teores de água variando de 3,33 a 11,30 (% b.s.) e para as temperaturas de 25, 35,40 e 40 °C.

Tabela 4 - Valores de atividade de água (decimal) estimados pelo modelo de Copace em função da temperatura e do teor de água de equilíbrio.

X _e (% b.s.)	Temperatura (°C)			
	25	30	35	40
3,33	0,147	0,190	0,233	0,275
3,61	0,187	0,230	0,273	0,316
4,36	0,283	0,326	0,369	0,411
4,57	0,307	0,350	0,393	0,435
5,04	0,357	0,399	0,442	0,485
5,69	0,418	0,461	0,504	0,546
5,83	0,430	0,473	0,516	0,559
6,36	0,474	0,517	0,560	0,603
6,60	0,493	0,536	0,579	0,621
6,95	0,519	0,562	0,605	0,648
7,54	0,560	0,603	0,646	0,688
7,92	0,585	0,628	0,670	0,713
8,42	0,616	0,659	0,702	0,744
10,21	0,713	0,756	0,799	0,842
10,88	0,745	0,788	0,831	0,874
11,30	0,764	0,807	0,850	0,893

em que,

X_e: Teor de água de equilíbrio, (% b.s.).

Na Figura 4, são apresentadas as curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores do inverso da temperatura absoluta (K) para as sementes de nabo forrageiro.

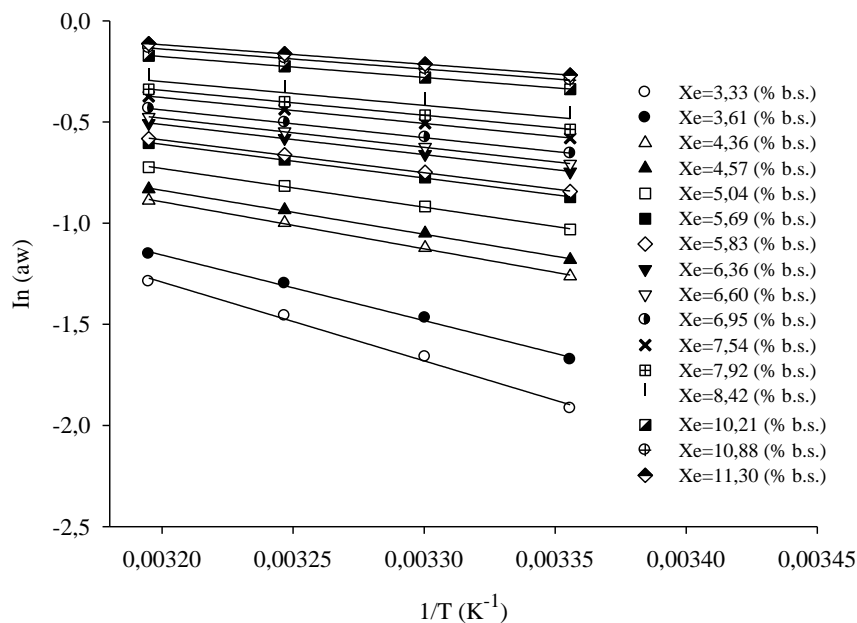


Figura 4 - Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T$ (K^{-1}) para as sementes de nabo forrageiro.

Os valores do calor isostérico líquido de dessecção (Δh_{st}), em kJ kg^{-1} , para as sementes de nabo forrageiro, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), foram calculados de acordo com a Equação 14, representados, para cada situação, pelas inclinações das retas ilustradas na Figura 4 e estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T \text{ K}^{-1}$), para os diversos valores do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro.

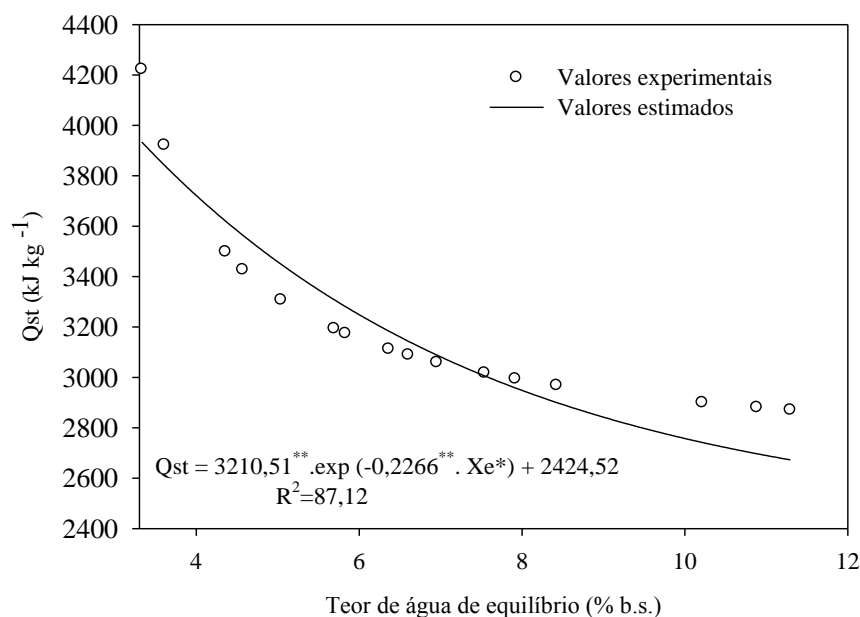
Xe (% b.s.)	Equação linear	Xe (% b.s.)	Equação linear
3,33	$\ln(a_w) = 11,166 - 3893,1 \cdot \frac{1}{T}$	6,60	$\ln(a_w) = 4,1212 - 1438,3 \cdot \frac{1}{T}$
3,61	$\ln(a_w) = 9,2127 - 3240,7 \cdot \frac{1}{T}$	6,95	$\ln(a_w) = 3,9549 - 1373,4 \cdot \frac{1}{T}$
4,36	$\ln(a_w) = 6,5434 - 2324,4 \cdot \frac{1}{T}$	7,54	$\ln(a_w) = 3,7271 - 1283,1 \cdot \frac{1}{T}$
4,57	$\ln(a_w) = 6,109 - 2170,9 \cdot \frac{1}{T}$	7,92	$\ln(a_w) = 3,6047 - 1233,8 \cdot \frac{1}{T}$
5,04	$\ln(a_w) = 5,3855 - 1911,1 \cdot \frac{1}{T}$	8,42	$\ln(a_w) = 3,4648 - 1176,5 \cdot \frac{1}{T}$
5,69	$\ln(a_w) = 4,7159 - 1664,5 \cdot \frac{1}{T}$	10,21	$\ln(a_w) = 3,1147 - 1028,6 \cdot \frac{1}{T}$
5,83	$\ln(a_w) = 4,6056 - 1623,1 \cdot \frac{1}{T}$	10,88	$\ln(a_w) = 3,0212 - 987,68 \cdot \frac{1}{T}$
6,36	$\ln(a_w) = 4,2528 - 1489,1 \cdot \frac{1}{T}$	11,30	$\ln(a_w) = 2,9706 - 965,19 \cdot \frac{1}{T}$

em que,

Xe: Teor de água de equilíbrio, (% b.s.).

Para o calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , foram adicionados, aos valores de Δh_{st} , o valor do calor latente de vaporização da água livre (L), que representa a mínima quantidade de energia necessária para evaporar a água, calculado para temperatura média de $32,5 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando no valor de $2.424,52 \text{ kJ kg}^{-1}$.

Na Figura 5, são apresentados os valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), estimados de acordo com a Equação 15.



** Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 5 -. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção do nabo forrageiro em função do teor de água de equilíbrio.

De acordo com a Figura 5, observa-se que com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), conforme observado para diversos produtos agrícolas como quinoa (TOLABA et al., 2004) e feijão (RESENDE et al., 2006). Brooker, Bakker-Arkema e Hall. (1992) e Tagawa, Murata e Hayashi (1993) afirmam que para retirar água de sementes com baixo teor de água é necessário uma quantidade de energia, em média, superior àquela necessária para produtos úmidos.

Os valores de calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de nabo forrageiro na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.) variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg^{-1} . Estes valores divergem aos encontrados por Goneli (2008) que, trabalhando com sementes de mamona na faixa de teor de água de 4,77 a 18,91 (% b.s.), obtiveram valores de calor isostérico integral de dessorção variando de 3.324 a 2.486 kJ kg^{-1} , aproximadamente.

Segundo Aviara e Ajibola (2002), estes resultados confirmam o fato de que nos produtos com maior teor de água, a força de ligação entre as moléculas de água e a matéria seca diminui sensivelmente.

Então, o elevado valor de calor isostérico integral de sorção para baixos valores de teor de água pode ser explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície adsorvente de um determinado produto. Em estágios iniciais de sorção, ou

seja, com baixos teores de água, existem sítios polares de sorção altamente ativos de elevada energia de interação na superfície adsorvente, que são cobertos com moléculas de água formando uma camada monomolecular (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGGE, 2004). À medida que as moléculas de água vão se ligando quimicamente aos sítios de sorção ativos a sorção passa a ocorrer em sítios menos ativos em que estão com elevado teor de água, com menor energia de interação e, conseqüentemente, menor calor isostérico de sorção (WANG; BRENAN, 1991).

Conclusões

- 1- O teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro é diretamente proporcional à atividade de água e decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de atividade de água;
- 2- Baseando-se em parâmetros estatísticos, o modelo de Copace é o que melhor representa a higroscopicidade das sementes de nabo forrageiro, quando comparado aos demais modelos testados.
- 3- Com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, sendo que os valores do calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de nabo forrageiro na faixa de teor de água entre 3,33 e 11,30 (% b.s.) variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹.

Referências

- AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGGE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.62, n.2, p.135-142, 2004.
- AVIRA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v.78, p.179-190, 2004.
- AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v.55, n.2, p.107-113. 2002.
- ARAÚJO, L.F. *et al.* Equilíbrio higroscópico da palma forrageira: Relação com a umidade ótima para fermentação sólida. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.3, p.379-384, 2005.
- ARAÚJO, L.F.; CORRÊA, P.C.; SILVA, R.F. Comparação de modelos matemáticos para descrição das curvas de dessorção de sementes de milho-doce. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 7, p. 991-995, jul. 2001

BASTOS, S.M.C. **Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de dois genótipos de arroz vermelho**. Anápolis, 2009. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Goiás, Goiás.

BASUNIA, M.A.; ABE, T. Moisture desorption isotherms of medium-grain rough rice. **Journal of Stored Products Research**, v.37, n.3, p.205-219, 2001.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 398p.

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

CORRÊA, P. C. *et al.* Curvas de dessecção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca (*Zea mays*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.2, n.1, p. 75-79, 1998.

CORRÊA, P. C. *et al.* Obtenção e modelagem das isothermas de dessecção e do calor esotérico de dessecção para grãos de trigo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, p. 39-48, 2005.

CHEN, C.; JAYAS, D. S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 41, n. 6, p. 1755-1760, 1998.

CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, New York, v.75, n. 4, p.401-408, 2000.

CRUSCIOL, C. A. C. *et al.* Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.2, p.161-168, 2005.

DERPSCH, R.; CALEGARI, A. **Plantas para adubação verde de inverno**. Londrina: Iapar, 1992. 80p. (Circular, 73).

DOMINGOS, A.K. **Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FAN, J.; SIEBENMORGEN, T.J.; MARKS, B.P. Effects of variety and harvest moisture content on equilibrium moisture contents of rice. **Applied Engineering in Agriculture**, St. Joseph, v.16, n.3, p.245-251, 2000.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A.P.; GAUDEN, P.A. The general mechanism of water sorption on foodstuffs - Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p.528-535, 2007.

FRANCISCO, F.G.; USBERTI, R.; TONELI, J.T.C.L. Ajuste de isotermas de sorção de sementes de feijoeiro. **Revista Brasileira de Sementes**, Pelotas, v.29, n.1. p. 35-39, 2007.

GINER, S.A.; GELY, M.C. Sorptional parameters of sunflower seeds of use in drying and storage stability studies. **Biosystems Engineering**, v.92, n.2, p.217-227, 2005.

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

IUPAC- Internationalunion of Pureand Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

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

IGUAZ, A.; VÍRSEDA, P. Moisture desorption isotherms of rounng rice at high temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.79 p. 794-802, 2007.

JAYENDRA KUMAR, A.*et al.* Effect of temperature on moisture desorption isotherms of *kheer*. **Food Science and Technology**, v.38, p.303-310, 2005.

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.

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

MOREY, V. *et al.* Relationship between equilibrium relative humidity and deterioration of shelled corn. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 38, n. 4, p. 1139-1145, 1995.

MULET, A. *et al.* Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, London, v.53, n.1, p.75-81, 2002.

OLIVEIRA, J. R.; CAVALCANTE MATA, M.E.R.; DUARTE, M.E.M. Isotermas de dessorção de grãos de feijão macassar verde (*Vigna unguiculata* (L.) walpers), variedade sempre-verde. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.6, n.1, p.61-70, 2004.

PENA, R.S. MENDONÇA, N.B.; ALMEIDA, M.D.C. Comportamento higroscópico do açai em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.2, p.153-161, 2010.

RESENDE, O. *et al.* Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n.3, p. 626-631, 2006.

SUN, D.W.; WOODS, J.L. Low temperature moisture transfer characteristics of wheat in thin layers. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v.37, n.6, p.1919-1926, 1994.

TAGAWA, A.; MURATA, S.; HAYASHI, H. Latent heat of vaporization in buckwheat using the data of equilibrium moisture content. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v.36, n.1, p.113-118. 1993.

TOLABA, M.P. *et al.* Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.365-371, 2004.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, n.1, p.269-287, 1991.

CONCLUSÃO GERAL

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

Para descrever o fenômeno de secagem do nabo forrageiro o modelo de Midilli é o que melhor descreve as curvas de secagem e, portanto, pode ser utilizado na simulação de sistemas de secagem com a finalidade de aperfeiçoar o desempenho e eficiência dos secadores;

Com o aumento da temperatura do ar de secagem de sementes de nabo forrageiro, ocasiona uma perda de viabilidade das mesmas, o que não ocorre com a temperatura de 30 °C ao qual manteve a qualidade e sendo recomendada para a secagem de sementes de nabo forrageiro;

O teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de nabo forrageiro é diretamente proporcional à atividade de água e decresce com o aumento de temperatura, para um mesmo valor de umidade relativa de equilíbrio. O modelo de Copace é recomendado para representar a higroscopicidade dos grãos de nabo forrageiro, sendo que sua utilização gera informações referentes ao armazenamento adequado e a tomada de decisão sobre medidas preventivas para a manutenção da qualidade do produto.