

MODELAGEM MATEMÁTICA DOS GRÃOS DE URUCUM

MATHEMATICAL MODELING OF THE ANNATTO GRAIN

Henrique Cardoso da Silva Neto¹, Isneider Luiz Silva², Daniel Pereira da Silva³, Renato Souza Rodovalho⁴, Cleiton Mateus Sousa⁵, Jáliston Júlio Lopes Alves¹



Resumo: O urucum (*Bixa orellana*) é um condimento que tem origem no Brasil, os grãos apresentam potencial de tingimento, utilizado na indústria de alimentos, cosméticos e têxteis. O objetivo foi avaliar a cinética de secagem dos grãos de urucum em diferentes temperaturas do ar de secagem 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e determinar suas propriedades termodinâmicas. Para secagem dos grãos foi do teor de água 9% b.s., para 2% b.s., utilizado estufa de ventilação forçada. Foram utilizados 10 modelos matemáticos para descrever o processo da secagem, a escolha do melhor modelo foi utilizado como critério o coeficiente de determinação, o erro médio relativo e o erro médio estimado. Foi calculado o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação usada para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A equação de Page foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem de grãos de urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. O aumento da temperatura do ar de secagem proporciona a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e mantém entropia negativa.

PALAVRAS-CHAVE: *Bixa orellana*, cinética de secagem, energia de ativação, propriedades termodinâmicas

Abstract: Urucum (*Bixa orellana*) is a condiment that originates in Brazil, the grains present dyeing potential, used in the food, cosmetics and textile industry. The objective was to evaluate the drying kinetics of urucum grains at different drying air temperatures 30°C, 40°C, 50°C and 60°C and to determine their thermodynamic properties. For drying of the grains was of the water content 9% b.s., to 2% b.s., used forced ventilation greenhouse. Ten mathematical models were used to describe the drying process. The coefficient of determination, the mean relative error and the mean estimated error were used as the criterion for choosing the best model. The effective diffusion coefficient and the activation energy used for calculating the enthalpy, entropy and free energy of Gibbs were calculated. The equation of Page was the best model to represent the kinetics of drying of annatto grains at temperatures of 30, 40, 50 and 60 ° C. Increasing the drying air temperature provides the enthalpy reduction, the increase of Gibbs free energy and maintains negative entropy.

KEYWORDS: activation energy, *Bixa orellana*, kinetic drying, thermodynamic properties

¹Agrônomo, IF Goiano Campus Ceres – GO. ²Mestrando em Engenharia Agrícola, UEG/Anápolis – GO. ³Graduando em Agronomia, IF Goiano Campus Ceres – GO. Prof. Doutor em Fitotecnia, IF Goiano Campus Ceres, renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br., Rodovia GO 154, Km 03, Setor Aeroporto, Ceres, GO. ⁵Prof. Doutor em Fitotecnia, IF Goiano Campus Ceres – GO.

Recebido: 29/07/2017 – Aprovado: 26/03/2018

INTRODUÇÃO

O urucuzeiro (*Bixa orellana* L.) é uma planta originária da América Tropical, que produz frutos ovóides, do tipo cápsulas, contendo em seu interior sementes envolvidas por uma camada avermelhada responsável pela coloração característica. O principal pigmento presente no pericarpo da semente é a bixina que representa mais de 80% dos carotenóides totais (SOUZA; SÃO JOSÉ, 2009).

O urucum é um dos principais corantes naturais utilizados mundialmente, ressaltando-se sua aplicação na indústria alimentícia em queijos, manteigas, margarinas, salsichas, sorvetes, refrigerantes e carnes. Além desta aplicabilidade na indústria de alimentos, vários outros segmentos utilizam este produto para tingimento de tecidos, coloração aos vernizes, em rações para aves, na medicina e em cosméticos (ALVES et al., 2008).

O consumo de urucum tem aumentado muito nas últimas décadas. Excluídas as demandas internas, o comércio internacional médio anual de urucum é estimado em cerca de 10.000 t, sendo dois terços desta produção na forma de semente bruta e o restante como extrato. A América Latina produz 60% de todo o urucum consumido no mundo, seguido pela África com 27% e a Ásia com 12% (VALÉRIO, 2012).

Para a estocagem e comercialização dos grãos de urucum é necessário reduzir a quantidade de água do material e consequentemente sua atividade biológica. O processo de secagem é uma etapa de pré-processamento dos grãos em que consiste na redução da água, com a finalidade de retardar a deterioração do produto durante o seu período de armazenamento. A remoção de água provoca a redução da atividade da mesma no interior no grão, o que inibe o desenvolvimento de microrganismos e retarda as deteriorações de origem físico-químicas.

As vantagens de se utilizar o processo de secagem são: a facilidade na conservação dos grãos; a estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos

períodos de armazenamento; a proteção contra degradação enzimática e oxidativa; a redução de custos quanto ao armazenamento, como a refrigeração e a disponibilidade dos grãos em diferentes épocas do ano.

A análise da cinética de secagem fornece informações sobre o comportamento da transferência de massa entre os grãos e o agente de secagem, e o conhecimento deste comportamento dos grãos é importante para o desenvolvimento de equipamentos para secagem e simulação de secadores (GUEDES; FARIA, 2000).

Segundo Afonso Júnior e Corrêa (1999) o estudo dos sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e a determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, podem ser feitos por simulação matemática. Para a simulação, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas do produto, utiliza-se modelos matemáticos que representam satisfatoriamente a perda do teor de água do produto durante o período de secagem, além das propriedades termodinâmicas envolvidas neste processo.

Conhecendo o potencial dos grãos de urucum e a necessidade do processo de secagem para o seu armazenamento, o objetivo deste trabalho foi determinar a cinética de secagem de grãos de Urucum (*Bixa orellana*) submetido a diferentes temperaturas de secagem de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e suas propriedades termodinâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado no laboratório de Fisiologia Vegetal do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres. O delineamento experimental utilizado foi o DIC (Delineamento inteiramente casualizado) com 4 tratamentos, sendo cada temperatura um tratamento.

A coleta dos frutos de urucum foi realizada em fevereiro de 2015, em plantas localizadas no próprio Campus. Foram selecionados e retirados apenas os frutos que apresentavam coloração avermelhada das

cachopas, sendo o teor de umidade de em torno de 9% em base seca (b.s.).

Coletou-se os frutos de urucum, em seguida os frutos foram levados para o laboratório de Fisiologia Vegetal onde foi realizada a extração dos grãos de forma manual com auxílio de espátulas, após a extração obteve 700g de grãos para o processo de secagem. Posteriormente os grãos foram colocados sobre jornal em cima de uma bancada para repouso em temperatura ambiente por 8 horas para redução da água superficial.

A secagem foi realizada com 4 repetições de camada delgada de grãos de urucum, com 18 g de cada amostra colocadas em placas petri nas dimensões de 55 mm de diâmetro e 14,2 mm de altura. Antes do processo de secagem foi determinado o teor de água inicial das amostras em estufa de circulação forçada a 103 °C durante 24 h com 4 repetições (BRASIL, 2009).

Para a determinação da cinética de secagem, as amostras foram conduzidas à secagem em estufa com circulação forçada nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, umidade relativa do ar entre 20,04 e 68,08%. A velocidade do ar constante de secagem foi de 1 m s⁻¹, em que a perda de água dos grãos de urucum foi acompanhada pelo método gravimétrico até o alcance do equilíbrio higroscópico das amostras (SANTOS et al., 2012). Os valores da umidade relativa (UR)

durante a secagem foi obtida pelo programa Grapsi® com os dados de temperatura de bulbo seco e bulbo úmido, observados em um psicrômetro instalado no laboratório de Fisiologia Vegetal.

As pesagens das amostras foram realizadas a cada 20 minutos com o uso de uma balança de precisão de 0,0001 g. A razão do teor de água em função do tempo de secagem foram calculadas a partir dos dados de perda de massa das amostras durante as secagens e dos teores de água determinados no final das mesmas pela Equação 1.

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

em que, RX = Razão do teor de água (adimensional); X = teor de água do grão (kg de água kg⁻¹ de matéria seca); X_e = teor de água de equilíbrio do grão (kg de água kg⁻¹ de matéria seca); X_i = teor de água inicial do grão (kg de água kg⁻¹ de matéria seca).

Dez equações empíricas e semi empíricas frequentemente utilizadas para representação da secagem de produtos agrícolas foram ajustadas aos dados experimentais da secagem dos grãos de urucum (CORRÊA et al., 2007), e que estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos de regressão não-linear utilizados para predizer o fenômeno de secagem de produtos agrícolas.

Designação do modelo	Modelo	nº
Page	$RX = \exp(-k \cdot t)$	(2)
Henderson e Pabis	$RX = a \exp(-k \cdot t)$	(3)
Aproximação por Difusão	$RX = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(4)
Dois Termos	$RX = a \exp(-k_0 \cdot t) + b \exp(-k_1 \cdot t)$	(5)
Exponencial de Dois Termos	$RX = a \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k \cdot a \cdot t)$	(6)
Logarítmico	$RX = a \exp(-k \cdot t) + c$	(7)
Newton	$RX = \exp(-k \cdot t)$	(8)
Verma	$RX = a \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \exp(-k_1 \cdot t)$	(9)
Wang e Sing	$RX = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	(10)
Logistic	$RX = a \cdot b \exp(k \cdot t)$	(11)

RX = razão de umidade do produto (adimensional); k, k₀, k₁ = constantes de secagem (adimensional); a, b, c, n = coeficientes dos modelos (adimensional); t = tempo de secagem (h).

Quanto ao procedimento estatístico, utilizou-se o programa computacional Statistica

versão 7.0®, para ajuste dos modelos (Tabela 1). As análises de regressão não linear foram

realizadas pelo método Quasi-Newton, com avaliação dos parâmetros pelo teste t a 5% de intervalo de confiança e o grau de ajuste de cada modelo foi considerado a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) determinado pela Equação 12 e o desvio-padrão da estimativa (SE) obtido pela Equação 13. Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R^2 mais próximo à magnitude, P inferior a 10% e valor de SE mais reduzido (COSTA et al., 2011).

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

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

em que, P = erro médio relativo (%); SE = erro médio estimado (adimensional); n = número de casos; Y = valor experimental; $\hat{Y}$ = valor estimado; GLR = grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo).

Para a determinação do coeficiente de difusão, foi realizado o ajuste do modelo da difusão líquida aos dados da secagem dos grãos para a forma geométrica esférica pela Equação 14 (CRANK, 1975), com aproximação por oito termos, considerando a distribuição do teor de água inicial uniforme, a ausência de qualquer resistência térmica e a manutenção do raio da esfera equivalente inicial dos grãos ao longo da secagem.

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{R^2} \right] \quad (14)$$

em que, RX = razão do teor de água (adimensional); X = teor de água “absoluto” (b.s.); X_i = teor de água inicial do grão (b.s.); X_e = teor de água de equilíbrio do grão (b.s.); D_{ef} = coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$); n = número de termos; R = raio da esfera equivalente (m); t = tempo (s).

O volume do grão de urucum foi calculado pela Equação 15 com a medição dos três eixos ortogonais em 50 grãos para cada tratamento, com auxílio de um paquímetro analógico com precisão de 10^{-5} m. E o raio equivalente foi determinado pela Equação 16 por meio do volume da esfera (SANTOS et al., 2009).

$$V_g = \pi \frac{a1 \cdot b1 \cdot c1}{6} \quad (15)$$

$$V_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (16)$$

em que, V_g = volume do grão (m^3); $a1$ = maior eixo do grão (m); $b1$ = eixo intermediário do grão (m); $c1$ = menor eixo do grão (m); r = raio da esfera equivalente (m).

A relação entre o aumento do coeficiente de difusão efetivo e o aumento da temperatura do ar de secagem foi realizada pela Equação 17 que representa o modelo de Arrhenius (FARIA et al., 2012).

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T_a} \right) \quad (17)$$

em que, D_0 = fator pré-exponencial (s^{-1}); E_a = energia de ativação ($J mol^{-1}$); R = constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$); T_a = temperatura absoluta (K).

A obtenção dos coeficientes do modelo de Arrhenius foi realizada com a aplicação do logaritmo conforme mostra a Equação 18 (RESENDE et al., 2008).

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_a} \quad (18)$$

O teor de água de equilíbrio dos grãos de urucum foi obtido conforme a metodologia apresentada por (COSTA et al., 2011). A massa de grãos foi submetida ao ar de secagem em estufa com circulação de ar forçada, sendo a massa medida diariamente até que fosse atingido valor constante. Posteriormente determinou-se o teor de água (BRASIL, 2009).

A determinação das propriedades termodinâmicas da secagem dos grãos de urucum foi realizada pelo método descrito por Corrêa et al. (2010). Foram realizados os

cálculos da entalpia (ΔH), (Equação 19); a entropia (ΔS), (Equação 20); e a energia livre de Gibbs, (ΔG) (Equação 21).

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_a \quad (19)$$

$$\Delta S = R \cdot \left(\ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_P} - \ln T_a \right) \quad (20)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \cdot \Delta S \quad (21)$$

em que, ΔH = entalpia (J mol^{-1}); ΔS = entropia, (J mol^{-1}); k_B = constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); h_P = constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, observa as curvas de secagem para as temperaturas de 30°C, 40°C,

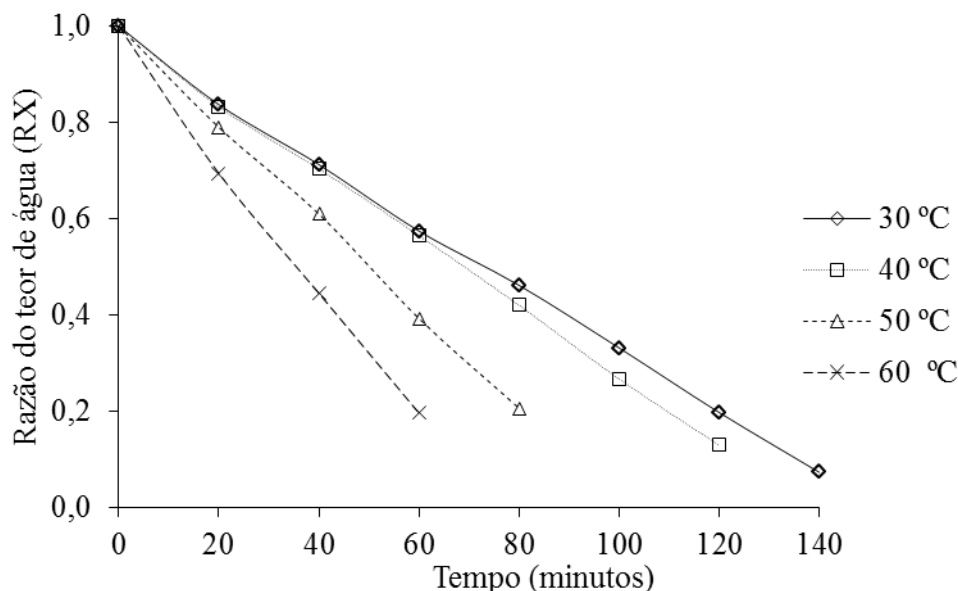


Figura 1. Curvas de secagem dos grãos de urucum submetidas às temperaturas do ar de secagem a 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

Na Tabela 2, encontram-se os valores dos parâmetros estatísticos, desvio padrão da estimativa (SE), erro médio relativo (P) e o coeficiente de determinação do modelo (R^2),

utilizados para comparação dos modelos ajustados os dados experimentais da secagem dos grãos de urucum.

Pode-se verificar na Tabela 2, o desvio padrão da estimativa (SE) na temperatura de 30°C que o melhor modelo foi o de Wang e Sing

50°C e 60°C para a secagem dos grãos de urucum. Verificou-se que os tempos de secagem dos grãos de urucum considerando-se a redução do teor de água de 1,0 para 0,2 (decimal b.s.), nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C foram de 2,5; 2,0; 1,5; e 1,0 h, respectivamente, indicando a redução do período de secagem com o aumento da temperatura. Este fato também foi observado na secagem dos grãos de feijão (CORRÊA et al., 2007), nabo forrageiro (SOUSA et al., 2011), farinha de grãos residuais de urucum (SANTOS et al., 2014). De acordo com Sousa et al. (2011), a elevação da temperatura do ar de secagem cria um maior gradiente de umidade entre o produto e o ar, acarretando maior taxa de remoção de água.

(10) com SE de 0,007 e o pior modelo foi o de Logarítmico (7) com SE de 0,079. Já na temperatura de 40°C os melhores modelos foram de Page (2), Exponencial de Dois Termos (6), Wang e Sing (10) e Logistic (11), todos com SE de 0,009 e o pior modelo foi de Henderson e Pabis (2) com SE de 0,091. Para a temperatura de 50°C o melhor modelo foi o de Logistic (11) com SE de 0,009 e o pior modelo foi de Logarítmico (7) com SE de 0,081. Na temperatura de 60°C o melhor modelo também foi o de Logistic (11) com SE de 0,009 e o pior

modelo foi o de Wang e Sing (10) com SE de 0,092.

De acordo com Drapper e Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever, com fidelidade, um determinado processo físico é

inversamente proporcional ao valor do desvio padrão da estimativa (SE), portanto, quanto menor os valores de SE melhor será o ajuste do modelo.

Tabela 2. Coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem de grãos de Urucum.

Modelo	SE	P (%)	R^2 (%)	SE	P (%)	R^2 (%)
	30 °C			40 °C		
(2)	0,068	8,71	98,33*	0,009	0,46	99,97*
(3)	0,076	6,53	98,33*	0,091	4,77	97,82*
(4)	0,072	15,11	97,75*	0,072	9,55	97,82*
(5)	0,077	16,12	97,44*	0,043	5,54	99,19*
(6)	0,010	0,65	99,96*	0,009	0,33	99,96*
(7)	0,079	10,07	97,95*	0,079	6,37	97,82 ^{ns}
(8)	0,071	32,25	97,44*	0,068	20,47	97,50*
(9)	0,042	7,87	99,24*	0,037	4,11	99,39 ^{ns}
(10)	0,007	0,52	99,98*	0,009	0,46	99,97 ^{ns}
(11)	0,010	10,07	99,95*	0,009	6,37	99,96*
Modelo	SE	P (%)	R^2 (%)	SE	P (%)	R^2 (%)
	50°C			60°C		
(2)	0,011	0,39	99,96*	0,042	1,81	99,74*
(3)	0,016	0,30	99,96*	0,055	1,81	99,56 *
(4)	0,066	5,9	98,28 ^{ns}	0,062	6,24	98,87 ^{ns}
(5)	0,033	2,96	99,57 ^{ns}	0,065	6,29	98,79*
(6)	0,011	0,40	99,96*	0,012	0,39	99,97 ^{ns}
(7)	0,081	3,93	98,28 ^{ns}	0,088	4,16	98,87 ^{ns}
(8)	0,061	12,43	98,06*	0,053	12,58	98,79*
(9)	0,028	2,29	99,69 ^{ns}	0,028	2,46	99,77 ^{ns}
(10)	0,011	0,39	99,96 ^{ns}	0,092	4,19	98,79 ^{ns}
(11)	0,009	3,93	99,96*	0,009	4,16	99,97 *

*Os parâmetros do modelo são significativos a 5% de probabilidade pelo teste t. ^{ns}Os parâmetros do modelo não são significativos a 5% de probabilidade pelo teste t.

Analisando o parâmetro (P) que se refere ao erro médio relativo verificamos na temperatura de 30 °C que o melhor modelo foi o de Wang e Sing (10) com P de 0,52% seguido

por Exponencial de Dois Termos (6) com P de 0,65%. Os modelos de Aproximação da Difusão (4) com P de 15,11%, Dois Termos (5) com P de 16,12%, Logarítmico (7) com P de 10,07% e Newton (8) com P de 32,25%, apresentam P acima de 10%, esses modelos não são recomendados para representar a cinética de

secagem para os grãos de urucum. Na temperatura de 40 °C o melhor modelo foi o de Exponencial de Dois Termos (6) com P de 0,33%, seguido por Page (2) com P de 0,46%, para esta temperatura somente o modelo de Newton (8) apresentou o valor de P acima de 10%. Referente à temperatura de 50°C o melhor modelo foi o de Henderson e Pabis (3) com P de 0,30%, seguido por Page (2) com P de 0,39%. O modelo de Newton (8) foi o único que apresentou valor acima de 10%. Na temperatura de 60 °C o melhor modelo foi o de Exponencial de Dois Termos (6) com P de 0,39%, seguido

pelos modelos de Logistic (11) com P de 0,69% e Page (2) com P de 1,81%, e apenas o modelo de Newton (8) não apresentou valores abaixo de 10%.

De acordo com Goneli et al. (2014) um mesmo modelo pode apresentar valores de P diferentes para as temperaturas envolvidas no processador de secagem e modelos que apresentam esse parâmetro abaixo de 10% não é indicando para representar tal fenômeno.

Analizando o último parâmetro que se refere ao coeficiente de determinação (R^2), todos modelos apresentaram valores acima de 97% para as temperaturas em questão. O melhor modelo para temperatura de 30°C e 40°C foi o de Wang e Sing (10) com R^2 de 99,98% e 99,97%, respectivamente. Para a temperatura de 50 °C verifica que os modelos de Page (2), Henderson e Pabis (3), Exponencial de Dois Termos (6), Wang e Sing (10) e Logistic (11) obtiveram o mesmo valor de R^2 com 99,96%. E para temperatura de 60°C, o modelo de Logistic (11) com R^2 de 99,97%, Verma (9) com R^2 de 99,77% e Page (2) com R^2 de 99,64% foram os melhores modelos.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2), por todos os modelos de todas as temperaturas apresentarem valores acima de 97%, que de acordo Kashaninejad et al. (2007), indicam representação satisfatória do modelo para a secagem do produto em questão.

Após a análise desses parâmetros verifica-se que o modelo de Page (2) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da secagem de grãos de urucum nessas temperaturas, porque apesar dos outros modelos terem apresentados valores de (SE) mais

reduzidos, valores de (P) menores e valores de (R^2) maiores, os demais modelos não obtiveram os parâmetros de suas equações significativos a 5% de probabilidade pelo teste t a todas as temperaturas, como foi constatado no modelo de Page (2), como pode ser observado na Tabela 2. Guedes e Faria (2000) também trabalhando com urucum concluíram que o modelo de Page (2) foi o que obteve melhor ajuste para a variação do teor de umidade das sementes com o tempo. Outros trabalhos como Resende et al. (2011) com pinhão manso e Santos et al. (2014) com grãos residuais de urucum também verificaram que o modelo de Page (2) foi o melhor para descrever o processo de secagem.

Na Figura 2, mostra a razão de umidade observado pela razão de umidade estimado pelo modelo de Page (2), onde pode observar que os dados estimados pelo modelo Page (2) reforçando a aplicabilidade deste modelo aos dados experimentais da cinética de secagem dos grãos de urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

A Figura 2, pode-se notar que o modelo de Page (2) selecionado é adequado por se ajustar adequadamente aos dados experimentais e também em virtude dos valores estimados e experimentais se encontrarem próximos entre si. Resende et al. (2011) também verificou que o modelo de Page (2) foi o que melhor representou os dados experimentais em trabalho com pinhão manso.

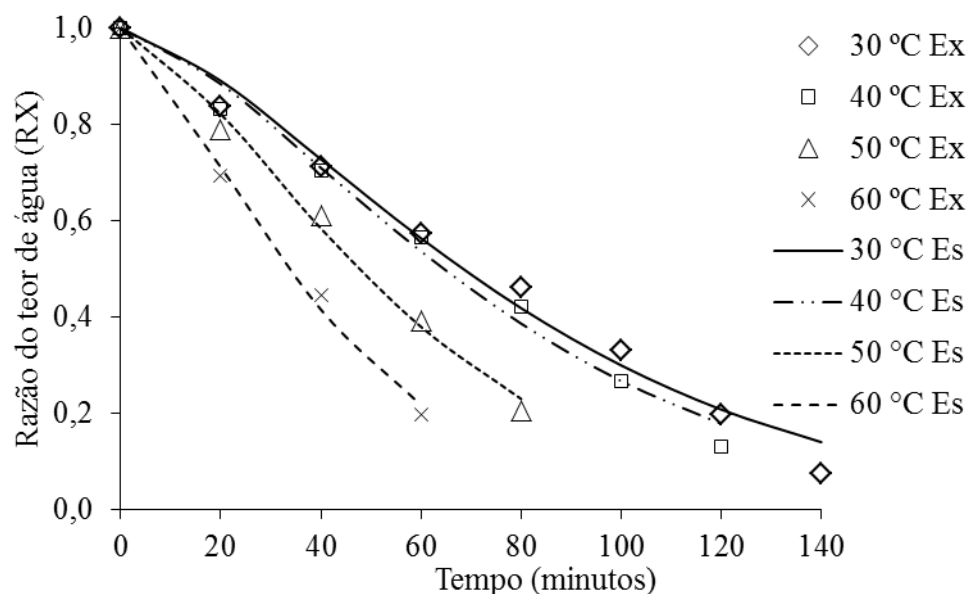


Figura 2. Cinética de secagem dos grãos de urucum obtidos pelo experimento (Ex) e estimados (Es) pelo modelo de Page por diferentes temperaturas.

A Tabela 3 apresenta os valores do coeficiente do modelo de Page (2), modelo que melhor se ajustou a secagem dos grãos de urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. Verifica-se que a magnitude da constante de secagem “k” aumentou de 0,5736 para 1,5287 com o incremento da temperatura de 30 °C para 60 °C. O valor de “k” representa o efeito das condições externas de secagem e tende a aumentar com a elevação da temperatura do ar de secagem (GONELI et al., 2009). Babalis e Belessiotis (2004), a constante de secagem “k” pode ser utilizada como uma aproximação para

caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada com a difusividade efetiva no processo de secagem para o período decrescente, sendo a difusão líquida que controla o processo.

De acordo com Resende et al. (2011) no processo de secagem durante qualquer fase de escoamento da água, os fatores externos, como a temperatura, a umidade relativa e a pressão de vapor são os que mais influenciam, uma vez que a saída de água do produto ocorre em função da diferença entre as características do ar de secagem e da estrutura molecular do produto submetido ao processo.

Tabela 3. Coeficientes do modelo de Page ajustados para a secagem do urucum em diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ar.

Coeficientes	Temperatura (°C)				Equação	R ² (%)	n°
	30	40	50	60			
k	0,574	0,623	0,969	1,529	$y = 0,127x^2 - 0,316x + 0,758$	88,00	(22)
n	1,454	1,471	1,450	1,365	$y = -0,025x^2 + 0,098x + 1,380$	61,00	(23)

Ainda na Tabela 3, com relação ao coeficiente (n) do modelo de Page (2), reflete a resistência interna do grão submetido ao ar de secagem (MISRA; BROOKER, 1980). Não foi observada uma tendência definida dos seus valores em relação à temperatura de secagem.

Resultados semelhantes foram encontrados por Goneli et al. (2009), para a cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada.

Na Figura 3A apresenta-se o gráfico de razão de teor de água (RX), experimentais e estimados, referente à equação de Page (2), da

cinética de secagem dos grãos de urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C. Observa-se, para todas as temperaturas estudadas, que o modelo de Page (2) teve bom ajuste na descrição do fenômeno de secagem, pois se verifica que os dados encontram-se próximos da reta que passa pela origem, representando a igualdade entre os valores experimentais e estimados.

Na Figura 3B, que, durante a secagem, os coeficientes de difusão apresentaram magnitudes de $3,86 \cdot 10^{-11}$; $3,79 \cdot 10^{-11}$; $4,83 \cdot 10^{-11}$; $7,51 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 30, 40, 50, e 60 °C. Como já descrito por vários pesquisadores (CORRÊA et al., 2006), o coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura de secagem.

Porém, para o presente trabalho, o coeficiente de difusão foi menor na temperatura de 40 °C em relação à de 30 °C, com valores de

$3,79 \cdot 10^{-11}$ e $3,86 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, mas que corrobora com a mesma situação encontrada por Resende et al. (2011) que trabalharam com sementes de pinhão manso e verificaram que o coeficiente de difusão foi maior na temperatura de 40 °C em relação à de 50 °C, com valores de $5,14 \cdot 10^{-10}$ e $4,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Segundo Goneli et al. (2009), com o aumento da temperatura, a viscosidade da água diminui e, sendo a viscosidade uma medida de resistência do fluido ao escoamento, variações dessa propriedade implicam alterações na difusão da água nos capilares do grão de modo a favorecer a movimentação desse fluido no produto.

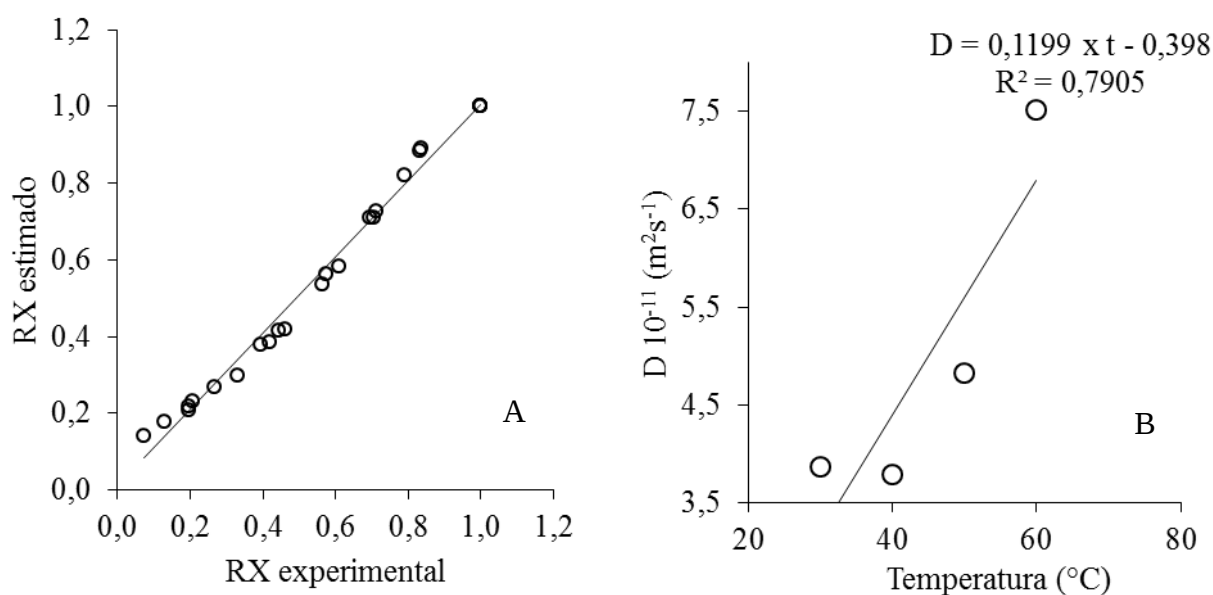


Figura 3. (A) Relação entre os valores experimentais e estimados de razão de teor de água pela equação de Page para a cinética de secagem de grãos de urucum; (B) Valores médios do coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) obtidos para a secagem do Urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

A energia de ativação (E_a) para o processo de obtenção do teor de água de equilíbrio para os grãos de urucum foi de $22,106 \text{ kJ mol}^{-1}$. Corrêa et al. (2006) obtiveram um valor de energia de ativação para grãos de café de $22,619 \text{ kJ mol}^{-1}$ para as temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C. De acordo com Corrêa et al. (2010) nos processos de secagem, quanto menor

for a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto. Em outras palavras, menor será a energia necessária para que a transformação física ocorra nesse caso à transformação da água livre líquida em vapor (secagem). Termodinamicamente, a energia de ativação é definida como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia

durante a migração no interior do produto (CORRÊA et al., 2007; CORRÊA et al., 2010). Segundo Ojediran e Raji (2010), a energia de ativação é uma medida da sensibilidade à temperatura, sendo a energia necessária para iniciar a difusão do líquido no interior do produto agrícola.

Na Tabela 5, observam-se os valores das propriedades termodinâmicas para a secagem do urucum, verifica-se que a entalpia foi reduzindo à medida que a temperatura foi aumentando, corroborando com o mesmo encontrado por Corrêa et al. (2010) em trabalho com café, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas.

Analisando a entropia, verifica-se um comportamento contrário à entalpia, em que os valores obtidos reduziram com o aumento da temperatura. Esse fato é esperado, uma vez que a redução da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando num aumento da ordem do sistema água-produto.

Além disto, os valores negativos de entropia podem ser atribuídos à existência de alteração química ou modificações na estrutura do grão, durante o processo de secagem (CORRÊA et al., 2010).

Os valores da energia livre de Gibbs aumentaram com a elevação da temperatura, e seus valores foram positivos, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea (Tabela 5). Segundo Nkolo Meze'e et al. (2008) esse comportamento é esperado, uma vez que o processo de desorção não é espontâneo: as amostras inicialmente encontram-se em um ambiente com maior umidade relativa, sendo posteriormente submetidas a uma menor umidade relativa até que o equilíbrio seja atingido, uma vez que para ocorrer a secagem necessita de acréscimo de energia externa.

Tabela 5. Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de Urucum.

T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
30	19641,08	-363,50	129834,75
40	19559,74	-363,76	133471,03
50	19478,40	-364,02	137109,91
60	19397,06	-364,26	140751,31

CONCLUSÃO

A equação de Page foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem dos grãos de urucum nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C.

A elevação da temperatura do ar de secagem proporciona o aumento da energia livre de Gibbs e da difusividade de água nos grãos, reduz a entalpia e mantém a entropia negativa.

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. 3, n. 3, p. 349-353, 1999.

ALVES R. W.; SOUZA A. A. U.; SOUZA S. M. A. G. U. Extração por agitação mecânica de sementes de urucum (Bixa orellana), purificação e análise dos extratos por espectrofotometria e HPLC. **Tecnologia & Ciência Agropecuária**. v. 2, n. 1, p. 27-34, 2008

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.3, p.449-458, 2004.

BRASIL. **Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Brasília: MAPA/ACS, 2009, 399p.

CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MARTINAZO, A.P.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.501-510, 2007.

CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D.M. Drying characteristics and kinetics of coffee berry. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.8, n.1, p.1-10, 2006.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**. Viçosa, MG, v. 57, n. 5, p. 595-601, set-out 2010.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, p. 1089-1096, 2011.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford University Press. p. 414, 1975.

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

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; AFONSO JÚNIOR, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, MG, n. 11, p.64-73, 2009.

GONELI, A. L. D.; NASU, A. K.; GANCEDO, R.; ARAÚJO, W. D.; SARATH, K. L. L. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.16, n. 2, p.434-443, 2014.

GUEDES, A. M. M.; FARIA, L. J. G. Determinação da constante de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em secador convectivo de leito fixo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 73-86, 2000.

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food engineering**, Londres, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

MISRA, M. K.; BROOKER, D. B. Thin layer drying and rewetting equations for shelled yellow corn. **Transaction of the ASAE**. v. 12, n. 8 p.1254-1260. 1980

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of bubinga (*Guibourtia tessmanii* J. L'Eonard; G. Pellegriniana J. L.). **Thermochimica Acta**, v.468, p.1-5, 2008.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.10, n.1, p.17-26, 2008.

RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-mansão (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem.

Engenharia Agrícola, Jaboticabal. v. 31, n. 6 p. 1123-1135, 2011.

- SANTOS D. C.; QUEIROZ A. J. M.; FIGUEIRÊDO R. M. F.; OLIVEIRA E. N. A. Difusividade efetiva e energia de ativação em farinhas de grãos residuais de urucum. **Comunicata Scientiae**. v. 5, n. 1, p. 75-82, 2014.
- SANTOS, J. A. B. D.; SILVA, G. F.; PAGANI, A. A. C. Estudo da cinética de secagem da pimenta Malagueta (*Capsicum* spp) cultivada no estado de Sergipe. **Revista GEINTEC**. São Cristovão. v. 2, n. 5 p. 465-471, 2012.
- SANTOS, S.B.; MARTINS, M. A.; CARVALHO, FM, CARNEIRO ACO (2009) Determinação de algumas propriedades físicas dos grãos de pinhão manso. In: LEO ND, MONTICO S, NARDON GX CADIR Avances en ingenieria rural, 1st edn, Rosario. p. 1067-1072.
- SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.
- SOUZA, R. M. A.; SÃO JOSÉ, A. R. Ocorrência de enteroparasitas em colorífico comercializado em vitória da conquista – Bahia. **Alimentos e nutrição**, Araraquara. v, 20, n. 2, p. 241-245, 2009.
- VALÉRIO, M. A. (2012) **Resíduo da semente de urucum (*Bixa orellana* L.) Avaliação nutricional e aproveitamento para uso na alimentação humana**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Dissetação de Mestrado em saúde e desenvolvimento).