

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**

**CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS DE NIGER**

**GUILHERME ANTONIO QUINZANI**

**LUAN ASSOLA**

**DOURADOS  
MATO GROSSO DO SUL  
2015**

# **CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS DE NIGER**

**GUILHERME ANTONIO QUINZANI**  
Engenheiro Agrícola

**LUAN ASSOLA**  
Engenheiro Agrícola

**Orientador: Prof. Dr. VALDINEY CAMBUY SIQUEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal da  
Grande Dourados, como parte das  
exigências para conclusão do curso de  
Engenharia Agrícola

**DOURADOS**  
**MATO GROSSO DO SUL**  
**2015**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

Q79c	Quinzani, Guilherme Antonio Cinética de secagem dos grãos de niger / Guilherme Antonio Quinzani, Luan Assola -- Dourados: UFGD, 2015. 32f. il.  Orientador(a): Prof. Dr. Valdiney Cambuy Siqueira.  Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) FCA, Faculdade de Ciências Agrárias – Universidade Federal da Grande Dourados.  1. <i>Guizotia abyssinica</i> Cass. 2. Modelos matemáticos. 3. Energia de ativação. I. Luan Assola. II. Título.  CDD – 636.08
------	---

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte**

# CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS DE NIGER

Por

GUILHERME ANTONIO QUINZANI

LUAN ASSOLA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos exigidos  
para obtenção do título de ENGENHEIRO AGRÍCOLA

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Valdiney Cambuy Siqueira  
Orientador – UFGD/FCA

---

Prof. Elton Aparecido Siqueira Martins  
Membro da Banca – UFGD/FCA

---

Eng. Agrícola Fernanda Pimentel da Silva  
Membro da Banca – UFGD/FCA

## **AGRADECIMENTOS – Guilherme Antônio Quinzani**

A Deus, pelo dom da vida e por guiar meus passos durante esta caminhada.

A UFGD, por oferecer o curso de Engenharia Agrícola e por servir de alicerce para a minha formação.

Aos meus pais Gilberto Antônio Quinzani e Carmem Viviane Correia Cerzósimo Quinzani, que sempre estiveram ao meu lado perante as dificuldades desta caminhada. Obrigado pelo amor, carinho, compreensão, paciência e pelo incansável apoio e suporte para que esse sonho se realizasse.

A minha namorada Gislaine Paganucci Alves, por ter enfrentado comigo as dificuldades e as alegrias que me deparei durante essa trajetória, sendo companheira, paciente, amorosa e acima de tudo, por me incentivar a jamais desistir dos meus objetivos.

As minhas irmãs Gabriele Cerzósimo Quinzani e Renata Cerzósimo Quinzani, por me apoiarem durante toda a graduação, pelas conversas e pelos momentos de alegria.

A todos os meus familiares que me apoiaram durante a graduação.

Ao orientador e amigo Prof. Dr. Valdiney Cambuy Siqueira, pelos ensinamentos transmitidos, conselhos e confiança depositada em mim. Obrigado pela grande dedicação na condução dessa pesquisa.

Ao meu amigo e companheiro de trabalho Luan Assola, pelas conversas, sugestões, pela paciência e parceria durante a execução da pesquisa e graduação.

Ao Elton Aparecido Siqueira Martins pelo auxílio em diversos momentos durante a execução desta pesquisa.

A todos os professores do curso de Engenharia Agrícola, que transmitiram seus conhecimentos e experiências, servindo como base para que eu me torne um bom profissional.

A todos os amigos adquiridos na graduação, Dener, Marcos, Jean, Stanley, Jessica, Maiara, Everson, Fabricio, Kelvin, Luiz Felipe, Rafael, Gilmar, Alexandre, João e Guilherme, pelos momentos de alegria, conversas, companheirismo e apoio.

Agradeço ao CNPq pelo apoio e concessão da bolsa de PIBIC.

**Obrigado!**

## **AGRADECIMENTOS – Luan Assola**

A Deus, pela conquista concedida, por iluminar meus caminhos, guiar meus passos, amparar-me nos momentos difíceis que a vida me proporcionou e continuar me iluminando nessa caminhada da vida.

À UFGD, por ser responsável pela infraestrutura do curso de Engenharia Agrícola.

Aos meus pais, Hélio Assola e Sirlei Aparecida Barbim Assola, pelo amor incondicional, carinho, incentivo, apoio, compreensão e paciência.

Aos meus irmãos, Gabriel Barbim Assola e Gustavo Barbim Assola, pelo apoio, carinho, ajuda e por serem esses irmãos tão especiais em minha vida.

Aos meus avós paternos e maternos, José Assola, Ana Zacaron Assola, Benedito Fernando Barbim e Maria Aparecida Barbim, pelo amor, carinho, incentivos, apoio e por serem pessoas maravilhosas em minha vida.

Ao orientador, Prof. Dr. Valdiney Cambuy Siqueira, pela amizade, ensinamentos, pelas orientações, conselhos, conversas e pela confiança.

Ao Elton Aparecido Siqueira Martins, que inúmeras vezes ajudou no trabalho, pelas varias orientações e conselhos.

À todos os professores da Faculdade de Ciências Agrárias, por transmitir seus conhecimentos e serem responsáveis pela minha formação como Engenheiro Agrícola.

Ao amigo e companheiro de trabalho, Guilherme Antônio Quinzani, pela amizade, confiança, suporte, companheirismo, perseverança e paciência.

Aos amigos, Stanley Gonella, Jean Gauer, Marcos Sorgatto, Dener Barbiero, Maiara Push, Jessica Bonifácio, Everson Machado, Fabricio Lima, Kelvin Sávio, Luiz Felipe de Andrade, Rafael Bigaton, Gilmar Machado, Alexandre Gonçalves, João Marcos Turina e Guilherme Maruyama, pela amizade, apoio, companheirismo, e ajuda prestada no trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

**Obrigado!**

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Cultura do Niger.....	4
2.2 Secagem.....	5
2.3 Propriedades termodinâmicas.....	6
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	8
3.1 Curvas de secagem dos grãos de Niger.....	8
3.2 Determinação do coeficiente de difusão efetivo.....	11
3.3 Influência da temperatura.....	12
3.4 Propriedades termodinâmicas.....	13
3.5. Análise estatística.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
4.1. Cinética de secagem dos grãos de niger.....	15
4.2. Determinação do coeficiente de difusão efetivo.....	21
4.3. Influência da temperatura.....	22
4.4. Propriedades termodinâmicas.....	23
5. CONCLUSÕES.....	25
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

QUINZANI, G. A.; ASSOLA, L. **Cinética de secagem dos grãos de niger**. 2015. 32p. Monografia (Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados - MS.

## RESUMO

Dentre as espécies vegetais com potencial para a obtenção de biodiesel destaca-se o niger (*Guizotia abyssinica* Cass), que possui aproximadamente 30% em massa, de óleo, sendo este muito rico em ácido linoléico, o qual é um ácido graxo essencial para a saúde humana. Objetivou-se com o presente trabalho descrever o processo de secagem em camada delgada dos grãos de niger por meio do ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem, e selecionar aquele que melhor representa o fenômeno, determinar os coeficientes de difusão e as propriedades termodinâmicas do produto. Os grãos de niger foram colhidos com teor de água inicial de aproximadamente 30% (base úmida) e submetidos à secagem nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C em um secador experimental de leito fixo. Aos dados experimentais foram ajustados oito modelos matemáticos constantemente utilizados para representar a secagem de produtos agrícolas. Conclui-se que os modelos de Page, Aproximação da difusão e Dois termos podem ser utilizados para representação da secagem do niger em camada delgada. Sendo selecionado o modelo de Page para representar o processo, devido sua tradicionalidade e maior simplicidade de aplicação. O Coeficiente de difusão efetivo aumentou com a elevação da temperatura. A energia de ativação para difusão líquida, para o intervalo de temperatura de 40 a 80 °C, durante a secagem dos grãos de niger foi de aproximadamente 46,83 kJ mol<sup>-1</sup>. Os valores de entalpia e entropia específica reduzem conforme o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto a energia livre de Gibbs tiveram seus valores elevados.

**Palavras-chave:** *Guizotia abyssinica* Cass, Modelos matemáticos, Coeficiente de difusão efetivo, Energia de ativação.

## 1. INTRODUÇÃO

A energia consumida no mundo em quase a sua totalidade é provinda de derivados de petróleo, do carvão e do gás natural. Por serem combustíveis fósseis estão fadadas ao seu esgotamento em um futuro breve, por isso, busca por energias alternativas é de suma importância. A crescente preocupação mundial com o meio ambiente, juntamente com a busca por fontes de energia renováveis, coloca o biodiesel no centro das atenções e interesses. Com isso diversos países, inclusive o Brasil, buscam o desenvolvimento tecnológico para a produção deste bicomcombustível, tanto em nível agrônômico como industrial (ABDALLA et al., 2008). Conseqüentemente, o incentivo às pesquisas com plantas potencialmente produtoras de óleo tem crescido muito nos últimos anos (OLIVEIRA e RAMALHO, 2006).

Considerando as espécies vegetais com potencial para a obtenção de biodiesel destaca-se o niger (*Guizotia abyssinica* Cass), uma herbácea anual, com potencial também para cobertura do solo no outono/inverno (SARIN et al., 2009; CARNEIRO et al., 2008). As sementes do niger possuem aproximadamente 30% em massa de óleo, sendo este muito rico em ácido linoleico, o que é um ácido graxo essencial para a saúde humana (SARIN et al., 2009).

Atualmente em regiões como o Centro-Oeste, as áreas anteriormente mantidas em pousio durante o inverno estão sendo destinadas à produção de plantas oleaginosas (GORDIN et al., 2012). O niger pode ser uma excelente alternativa, tanto para a manutenção das propriedades do solo como fonte de renda a pequenos, médios e grandes produtores.

Normalmente, quase todos os produtos agrícolas são colhidos com teor de água inadequado para um armazenamento seguro. Assim, a etapa de secagem é um processo fundamental para a manutenção da qualidade do produto, independente da finalidade que este se destina.

Já que esta operação tem por finalidades básicas a redução do teor de água até níveis seguros, antecipação da colheita, disponibilização da área para novos cultivos, dificultar e/ou inibir o crescimento de microrganismos, reduzir a proliferação dos insetos e a atividade metabólica da semente, mantendo-a em boas condições por período prolongado.

Diante ao exposto, o processo de secagem deve ser previsto, dimensionado e planejado com antecedência, de forma a reduzir riscos e maximizar rendimentos. Nesse sentido, o emprego de algumas técnicas, como a de modelagem matemática é importante, por fomentar informações necessárias para otimização do processo.

A representação matemática do processo de secagem de diversos produtos agrícolas vem sendo estudado há algum tempo, sua utilização é feita na tentativa de predizer os fenômenos que ocorreram durante este processo. Vários modelos matemáticos foram criados ao longo dos anos com o objetivo de projetar, controlar e otimizar unidades de secagem (ROCHA et al., 2005). 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 em camada delgada (GINER e MASCHERONI 2002; BERBERT et al., 1995;).

Segundo Resende et al. (2008), os modelos matemáticos, geralmente, baseiam-se em variáveis externas ao produto, como a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem. Entretanto, não fornecem indicações detalhadas 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.

O estudo da termodinâmica nos processos de secagem de produtos agrícolas é fundamental para análise de projeto e no dimensionamento de equipamentos em vários processos de preservação da qualidade do produto, bem como na compreensão das propriedades termodinâmicas que fornecem informações a respeito das trocas de energia que ocorrem de um estado de equilíbrio para outro e tem sido utilizada no estudo de diferentes substâncias. Ao estudar as propriedades termodinâmicas de um produto, busca-se solucionar problemas relacionados às questões de estabilidade e otimização das condições dos processos industriais (MARCINKOWSKI, 2006).

Embora o niger seja uma cultura que apresenta potencial para a produção de biodiesel, no Brasil, ainda é pouco estudada. Sendo que, a literatura carece de informações a respeito do processamento pós-colheita das sementes dessa cultura, também não há trabalhos referentes as propriedades físicas do niger, as quais são de fundamental importância para as etapas da pós-colheita. Portanto, torna-se relevante

à execução de trabalhos com modelagem matemática da secagem dessa cultura, visando gerar informações teóricas que possam ser aplicadas na prática, com intuito de aumentar a eficiência da secagem, através da redução do tempo, do custo e manutenção da qualidade do produto.

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho descrever o processo de secagem dos grãos de niger através do ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem em camada delgada, selecionar aquele que melhor representa o fenômeno, determinar o coeficiente de difusão e as propriedades termodinâmicas do produto.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Cultura do Niger

O Niger (*Guizotia abyssinica* Cass) é um arbusto ereto, anual, cultivado principalmente devido ao seu teor de óleo. É uma planta nativa da África, das regiões entre a Etiópia e Malawi. Planta herbácea de 0,5 a 1,5 m de altura, com flores que podem atingir em torno de 2 cm de diâmetro (GETINET e SHARMA, 1996). A composição predominante dos ácidos graxos do óleo dos grãos de niger é o ácido linoleico, contendo em torno de 70%, seguido pelo palmítico, oleico e esteárico (RAMADAN e MORSEL, 2003).

Sua semente é importante para a produção de óleo na Etiópia e em certas partes da Índia, sendo cultivado em sistema de agricultura convencional. Na Etiópia, essa espécie é responsável por 50 a 60% do óleo do país, ao passo que, na Índia, é responsável por 2% do óleo do país. O óleo pode ser usado para vários fins industriais, tais como sabonetes, tintas, lubrificantes e tem sido estudado seu grande potencial como matéria-prima para produção de biodiesel (SARIN et al., 2009).

No ano de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com objetivo de estimular a produção de biodiesel a partir de diversas fontes oleaginosas, esse programa busca uma produção sustentável, promovendo a inclusão social, além da garantia de preços competitivos, qualidade e suprimento (IBICT, 2006).

Para atender a demanda de óleo vegetal será necessário o cultivo de cinco milhões de hectares de oleaginosas (PITOL, 2008). Sendo assim, os estudos com a cultura do niger para obtenção de biodiesel é justificável, levando em consideração a futura escassez de combustíveis fósseis, e o alto teor de óleo que a cultura possui. A cultura do niger também oferece uma importante fonte protéica na dieta humana (SARIN et al., 2009).

A cultura do niger possui rendimento em torno de 200 a 300 kg ha<sup>-1</sup>, embora possa chegar á 600 kg ha<sup>-1</sup>, quando bem conduzida. A espécie pode ser cultivada com sucesso em sistema de rotação com trigo ou milho (GETINET e SHARMA, 1996).

## 2.2 Secagem

Uma das mais importantes etapas da pós-colheita é o processo de secagem dos produtos agrícolas, que pode ser definido como um processo simultâneo de transferência de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção do excesso de água contida no grão por meio de evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido (BROOKER et al., 1992). O mecanismo de conservação pela secagem baseia-se no fato de que todo o mecanismo metabólico necessita de água para suas atividades. Com a redução da água disponível, conseqüentemente serão reduzidas a velocidade das reações químicas no produto e o desenvolvimento de microorganismos (CHRISTENSEN e KAUFMANN, 1974).

A finalidade do processo de secagem dos produtos agrícolas em camada delgada é a determinação das taxas de secagem do produto utilizando-se para a coleta de dados o registro das perdas de massa ocorridas em uma amostra durante a remoção de água (MONTE et al., 2008).

Para a simulação de secagem, cujo princípio se fundamenta na secagem de sucessivas camadas delgadas do produto, utiliza-se um modelo matemático que represente satisfatoriamente a perda de água do produto durante o processo de secagem (BERBERT et al., 1995).

As informações teóricas obtidas a respeito do comportamento do produto durante a remoção de água em camada delgada auxiliam nos cálculos para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de equipamentos para a secagem, e no entendimento dos processos de secagem em camada espessa.

Para a descrição da cinética de secagem dos produtos agrícolas, são utilizados três modelos de secagem em camada delgada. O modelo teórico que considera apenas a resistência interna a transferência de calor e água, entre o produto e o ar quente, os modelos semi-teóricos e os empíricos, que consideram somente a resistência externa, a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem (MIDILLI et al., 2002; PANCHARIYA et al., 2002).

Embora vários modelos tenham sido propostos para prever o comportamento da secagem de grãos e sementes, na maioria das vezes, as relações

semi-empíricas 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 et al., 1992).

Diversos modelos têm sido ajustados para descrever o processo de secagem de produtos capilares porosos higroscópicos. Dentre eles estão: Midilli, Page, Thompson, Verma, Henderson e Pabis, Logarítmico, Dois termos, Exponencial de dois termos, Newton, Wang e Sing, Aproximação da difusão e Valcam (AKPINAR, 2006; ANDRADE et al., 2006; CORRÊA et al., 2010, CORRÊA et al., 2006; GONELI et al., 2009; ISQUIERDO et al., 2013; KASHANINEJAD et al., 2007; MOHAPATRA e RAO, 2005; RESENDE et al., 2011, 2010, 2009; SIQUEIRA et al., 2013, 2012; COSTA et al.; 2011).

Pode-se dizer que o coeficiente de difusão efetivo descreve a velocidade de saída de água do grão. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem, ela não é intrínseca ao material, assim convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (OLIVEIRA et al., 2006).

Goneli et al. (2009) afirmam que, a difusão de água em produtos agrícolas durante a secagem é um processo complexo que pode envolver diferentes mecanismos, como a difusão molecular, difusão capilar, difusão de superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão de vapor e difusão térmica. A teoria da difusão líquida assume que não há influência da capilaridade, despreza os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro, e também considera que os corpos entram em equilíbrio térmico com o ar instantaneamente.

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. Kayacier e Singh (2004) relatam que a energia de ativação diminui com a elevação do teor de água do produto. Nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto.

### **2.3 Propriedades termodinâmicas**

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas é uma importante fonte de informação para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida nesse processo, estudar as

propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos e estudar os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos.

Dentre os parâmetros termodinâmicos analisados em processo de secagem de produtos agrícolas, destacam-se três, entalpia específica, entropia específica, energia livre de Gibbs, os quais são estudados para diversos produtos agrícolas (JIDEANI e MPOTOKWANA, 2009; CORRÊA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013; RESENDE et al., 2014).

Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre quando da interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção. A entropia pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, entropia caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto (MCMINN et al., 2005).

A energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto pela água, fornecendo um critério de avaliação da dessorção da água. Para valores de energia livre de Gibbs negativos, o processo é espontâneo, enquanto para valores positivos é não-espontâneo (TELIS et al., 2000). Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio, caracteriza a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa é a quantidade que pode ser considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para realizar o processo de dessorção ou o de adsorção. O equilíbrio será alcançado quando o gradiente de energia livre de Gibbs for zero (NAYAK e PANDEY, 2000).

Em estudos realizados por Oliveira et al., (2010) com o aumento da temperatura a entalpia diminuiu. Quanto menor forem os valores de entalpia menor será a energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem, tendo um comportamento similar para a entropia. Esse fato é esperado, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando em um aumento da ordem do sistema água-produto (CORRÊA et al., 2010).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas e de Pré-processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD).

Para a condução do experimento, foi utilizado grãos de niger (*Guizotia abyssinica* Cass), cultivado na área experimental da UFGD, município de Dourados/MS.

O plantio e condução da cultura em campo seguiram as recomendações agrônômicas para a cultura, visando a obtenção de um bom rendimento e um produto de boa qualidade. A colheita e a trilhagem dos capítulos foram realizadas manualmente e, em seguida, os grãos de niger com teor de água de aproximadamente 30% (base úmida, bu) foram encaminhados para realização dos testes de secagem em laboratório.

#### 3.1 Curvas de secagem dos grãos de Niger

Os testes de secagem foram realizados em um secador experimental de camada fixa, esquematizado na Figura 1. O secador experimental possui como fonte de aquecimento um conjunto de resistências elétricas, totalizando 12 kW de potência, um ventilador Siroco, do fabricante Ibram, modelo VSI-160, o qual possui um motor de 1 cv. O controle de temperatura é realizado por meio de um controlador universal de processos, modelo N1200, da marca Novus, trabalhando com controle Proporcional-Integral-Derivativo (PID), e o fluxo de ar é selecionado por meio de um inversor de frequência ligado ao motor do ventilador.

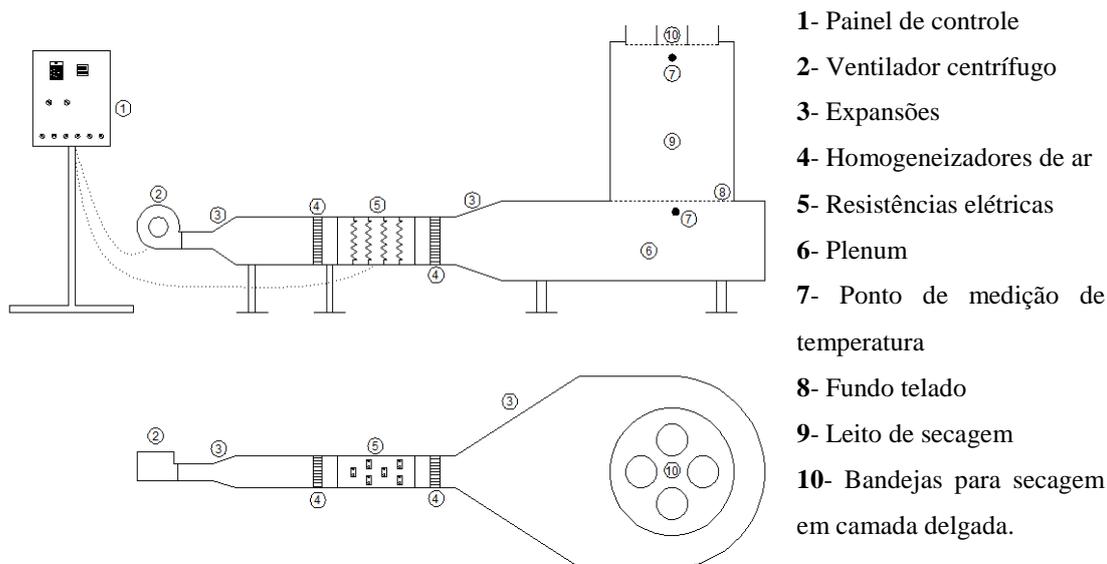


FIGURA 1. Secador experimental de camada fixa utilizado na secagem dos grãos de niger.

A secagem do niger foi realizada com circulação forçada de ar, e o secador experimental regulado e mantido nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C. Durante o processo de secagem, quatro bandejas de fundo perfurado contendo em cada uma 0,01 kg de amostras foram pesadas no início e ao longo de todo processo, até que secagem fosse interrompida. A secagem cessou quando o teor de água do produto foi igual a  $8\% \pm 0,5$  (bu).

Para determinar o momento da interrupção do processo de secagem, a massa equivalente ao teor de água em que a secagem deveria ser interrompida, foi calculada aplicando-se as equações descritas a seguir.

$$M_{\text{final}} = \frac{100 - U_i}{100 - U_f} M_i \quad (1)$$

em que:

$U_i$  : teor de água inicial (% bu);

$U_f$  : teor de água final (% bu);

$M_{\text{final}}$  : massa final (kg);

$M_i$  : massa inicial (kg).

O teor de água do niger foi determinado por gravimetria, utilizando estufa a  $105 \pm 1^\circ\text{C}$ , durante 24 horas, em três repetições (BRASIL, 2009).

A temperatura do ar de secagem foi monitorada por meio de um termômetro instalado no interior do secador. A umidade relativa no interior do secador foi obtida por meio dos princípios básicos de psicrometria, monitorando-se as condições do ambiente externo através de um psicrômetro e utilizando o programa computacional GRAPSI. Já a velocidade do ar de secagem foi monitorada com o auxílio de um anemômetro de pás rotativas e mantida em torno de  $0,85 \text{ m s}^{-1}$ .

Para o estudo da cinética de secagem dos grãos de niger, foi determinada a razão de umidade do produto para cada condição (Eq. 2).

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (2)$$

em que:

RX: razão de umidade do produto, adimensional;

X: teor de água do produto (decimal b.s.);

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

$X_e$ : teor de água de equilíbrio do produto (decimal b.s.).

O teor de água de equilíbrio dos grãos de niger foi obtido experimentalmente, logo, o produto ficou exposto a mesma temperatura de secagem até que não pudesse ser observada uma tendência de saída de água, ou seja, até que a massa do produto permanecesse praticamente constante, durante três pesagens consecutivas.

Aos dados experimentais da secagem das sementes de niger, foram ajustados os modelos matemáticos, tabela 1, frequentemente utilizados para representação da secagem de produtos agrícolas em camada delgada.

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 Singh	(3)
$RX = \exp \frac{-a - (a^2 + 4 b t)^{0.5}}{2 b}$	Thompson	(4)
$RX = \exp(-k t^n)$	Page	(5)
$RX = a \exp(-k t) + c$	Logarítmico	(6)
$RX = a \exp(-k t)$	Henderson e Pabis	(7)
$RX = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k b t)$	Aproximação da difusão	(8)
$RX = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$	Dois termos	(9)
$RX = a + b t + c t^{1.5} + d t^2$	Valcam	(10)

em que:

$t$  : tempo de secagem, h;

$k, k_0, k_1$ : constantes de secagem  $h^{-1}$ ; e

$a, b, c, n$  : coeficientes dos modelos.

### 3.2 Determinação do coeficiente de difusão efetivo

O coeficiente de difusão efetivo dos grãos de niger, para as diferentes condições de secagem foi calculado utilizando a Equação 11, baseado na teoria da difusão líquida. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick, considerando a forma geométrica do produto como esférica e com aproximação de oito termos.

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n_i=1}^{\infty} \frac{1}{n_i^2} \exp \left[ \frac{n_i^2 \pi^2 D_i t}{9} \left( \frac{3}{R_e} \right)^2 \right] \quad (11)$$

em que:

$D_i$ : coeficiente de difusão de líquido,  $m^2 s^{-1}$ ;

$R_e$ : distância radial até a superfície, m; e

$n_i$ : número de termos.

O raio equivalente utilizado no modelo da difusão efetiva é definido como raio de uma esfera, cujo o volume é igual ao do grão.

Para o cálculo do raio equivalente utilizado no modelo de difusão efetivo (Eq. 11), fez-se a medição dos três eixos ortogonais dos grãos de niger, sendo eles comprimento (a), largura (b) e espessura (c). Com auxílio de um micrômetro digital com resolução de 0,0001 mm, foram escolhidos 50 grãos aleatoriamente e medidos. O volume de cada grão foi calculado com base nos diâmetros perpendiculares (Eq 12), descrita por Mohsenin (1986).

$$V_g = \pi \left( \frac{a b c}{6} \right) \quad (12)$$

onde:

$$D_e = \sqrt[3]{\frac{6 V_g}{\pi}} \quad (13)$$

em que:

$V_g$ : volume do grão,  $\text{mm}^3$ ;

a: comprimento, mm;

b: largura, mm;

c: espessura, mm; e

$D_e$  : diâmetro da esfera equivalente, mm.

### 3.3 Influência da temperatura

Para a avaliação do efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita na Eq. 14:

$$D_i = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{R T_a}\right) \quad (14)$$

em que:

$D_0$ : fator pré-exponencial;

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

$T_a$ : temperatura, K; e

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

### 3.4 Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem dos grãos de niger foram obtidas pelo método descrito por Jideani e Mpotokwana (2009), sendo a Entalpia (Eq. 15), Entropia (Eq. 16) e Energia livre de Gibbs (Eq. 17).

$$h = E_a - RT_a \quad (15)$$

$$s = R \left( \ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T_a \right) \quad (16)$$

$$G = h - T_a S \quad (17)$$

em que:

$h$  = entalpia,  $\text{J mol}^{-1}$ ;

$s$  = entropia,  $\text{J mol}^{-1}$ ;

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

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

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

### 3.5. Análise estatística

Os dados experimentais de cinética de secagem em camada delgada foram submetidos à análise de regressão e seleção do modelo matemático adequado para expressar a relação entre as variáveis estudadas. Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, foi utilizado o programa computacional STATISTICA 7.0. Para análise do grau de ajuste de cada modelo, foram consideradas as magnitudes do coeficiente de determinação do erro médio relativo, desvio padrão da estimativa e a análise do comportamento da distribuição dos resíduos. Os valores do erro médio relativo (P) e do desvio padrão da estimativa (SE) foram calculados conforme descrito a seguir (Eq. 18 e 19).

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (18)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (19)$$

em que,

Y : valor observado experimentalmente;

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

n: número de observações experimentais; e

GLR: graus de liberdade do modelo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Cinética de secagem dos grãos de niger

TABELA 2. Parâmetros estatísticos obtidos para os oito modelos utilizados para representar o processo de secagem em camada delgada em diferentes temperaturas.

Modelos	40			50			60			70			80		
	SE	P	R <sup>2</sup>												
(4)	0,079	32,08	0,94	0,062	14,84	0,95	0,046	13,66	0,98	0,074	14,71	0,94	0,051	13,43	0,97
(5)	0,013	5,47	0,99	0,01	1,93	0,99	0,005	1,38	0,99	0,019	4,34	0,99	0,037	5,37	0,99
(6)	0,006	1,77	0,99	0,003	0,58	0,99	0,009	2,49	0,99	0,013	2,52	0,99	0,04	6,37	0,98
(7)	0,022	6,96	0,99	0,02	4,09	0,99	0,01	2,43	0,99	0,038	6,89	0,99	0,037	5,41	0,99
(8)	0,03	12,54	0,99	0,037	9,07	0,98	0,026	8,96	0,99	0,052	10,47	0,97	0,047	11,82	0,98
(9)	0,006	2,97	0,99	0,008	1,83	0,99	0,006	1,49	0,99	0,009	2,05	0,99	0,037	5,15	0,99
(10)	0,007	2,96	0,99	0,008	1,77	0,99	0,006	1,51	0,99	0,009	2,05	0,99	0,041	5,48	0,99
(11)	0,014	4,53	0,99	0,011	1,94	0,99	0,007	1,6	0,99	0,028	5,12	0,99	0,043	5,74	0,99

Os modelos ajustados apresentaram valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) próximos a 0,98, com exceção do modelo de Wang e Sing, que apenas na temperatura de 60 °C atingiu resultado satisfatório (Tabela 2). Segundo Madamba et al. (1996) valores próximos a 0,98 significa um bom ajuste dos modelos para a representação do fenômeno de secagem. De acordo com esse mesmo pesquisador, a utilização do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) como único critério de avaliação para a seleção dos modelos não lineares não constituem um bom parâmetro. Por esse motivo, realizou-se uma análise conjunta de outros parâmetros estatísticos.

Observa-se na Tabela 2, que dentre os modelos utilizados para prever o fenômeno de secagem do niger, os modelos de Henderson e Pabis, e Wang e Singh apresentaram valores do erro médio relativo (P) superiores a 10%. Segundo Kashaninejad et al. (2007) os valores do erro médio relativo indicam desvio dos valores observados em relação a curva estimada pelo modelo. Mohapatra e Rao (2005) afirmam que, modelos com valores de erro médio relativo superiores a 10% são inadequados para a descrição de um determinado fenômeno.

Analisando a Tabela 2, observa-se que o modelo de Wang e Singh e o de Henderson e Pabis apresentaram os maiores valores do desvio padrão da estimativa (SE) para todas as condições de secagem. Considerando que este parâmetro

estatístico indica a capacidade de um modelo em descrever com fidelidade um determinado processo físico e que quanto menor sua magnitude melhor será a qualidade de ajuste do modelo em relação aos dados observados (DRAPER e SMITH, 1998), então esses modelos não são adequados para representar o processo de secagem dos grãos de niger

Os modelos de Page, Aproximação da difusão e Dois termos apresentaram para todas as condições de secagem uma distribuição aleatória dos resíduos (Tabela 3), obtendo o melhor ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem do niger. O comportamento deve ser aleatório por que expressa uma pequena variação nos pontos amostrados e o valores estimados pelos modelos, tornando a modelagem mais confiável.

TABELA 3. Tendência da distribuição dos resíduos para os oito modelos ajustados aos dados experimentais da secagem em camada delgada dos grãos de niger.

Modelos Matemáticos	Temperatura (°C)				
	40	50	60	70	80
Wang e Singh	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório
Thompson	Tendencioso	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
Page	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
Logarítmico	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Aleatório
Henderson e Pabis	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório
Aproximação da difusão	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
Dois termos	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório
Valcam	Tendencioso	Aleatório	Aleatório	Aleatório	Aleatório

Na Figura 2 são apresentadas ilustrações para exemplificar a classificação da distribuição de resíduos (Aleatória para o modelo de Page e Tendenciosa para o modelo de Wang e Singh), durante a modelagem da secagem do niger.

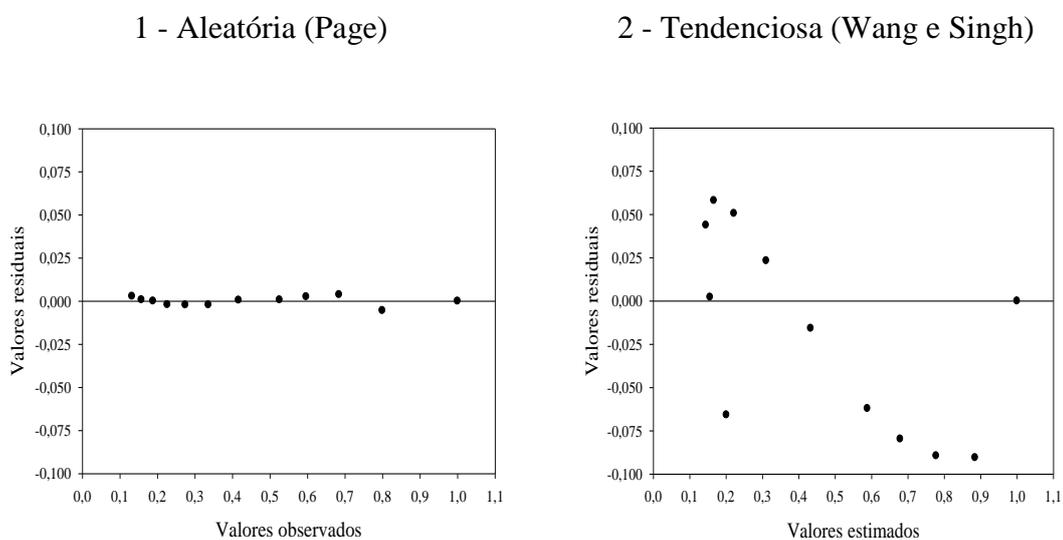


FIGURA 2. Ilustração da distribuição dos resíduos: 1 – Aleatório para o modelo de Page; 2 – Tendenciosa para o modelo de Wang e Singh; durante a secagem dos grãos de niger.

Analisando os três modelos que atendem os requisitos estatísticos e que podem ser recomendados para a representação da secagem em camada delgada dos grãos de niger, o modelo mais simples e mais tradicional é o modelo de Page. Sua simplicidade está relacionada ao menor número de parâmetros, e a tradicionalidade está relacionada à sua constante recomendação e utilização para representação da secagem em camada delgada de vários produtos agrícolas, como: semente de milho doce (CORRÊA et al., 2003), sementes de feijão (ANDRADE et al., 2006), frutos de pinhão manso (SIQUEIRA et al., 2013), nozes de pistachio (KASHANINEJAD et al., 2007), grãos de café descascados (GONELI et al., 2009).

Na Figura 3 são apresentadas as comparações entre os valores estimados e observados de razão de umidade, pelo modelo de Page, para todas as condições do ar de secagem em camada delgada dos grãos de niger. Observa-se que para todas as temperaturas estudadas o modelo de Page proporcionou um bom ajuste na descrição da cinética de secagem.

Devido à curva formada pela plotagem dos dados observados e estimados pelo modelo de Page acompanhar uma reta com inclinação de 45°, isto indica o quão

próximo ou preciso são os valores estimados pelo modelo com relação aos dados observados experimentalmente.

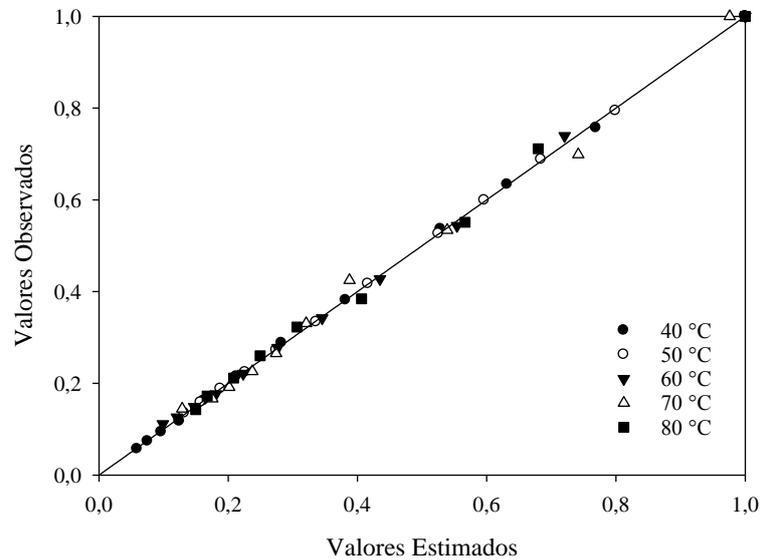


FIGURA 3. Valores de razão de umidade observados e estimados pelo modelo de Page para a secagem dos grãos de niger em camada delgada em diferentes temperaturas.

Na Figura 4 são apresentados os valores observados e estimados pelo modelo de Page, de razão de umidade em função do tempo para as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C.

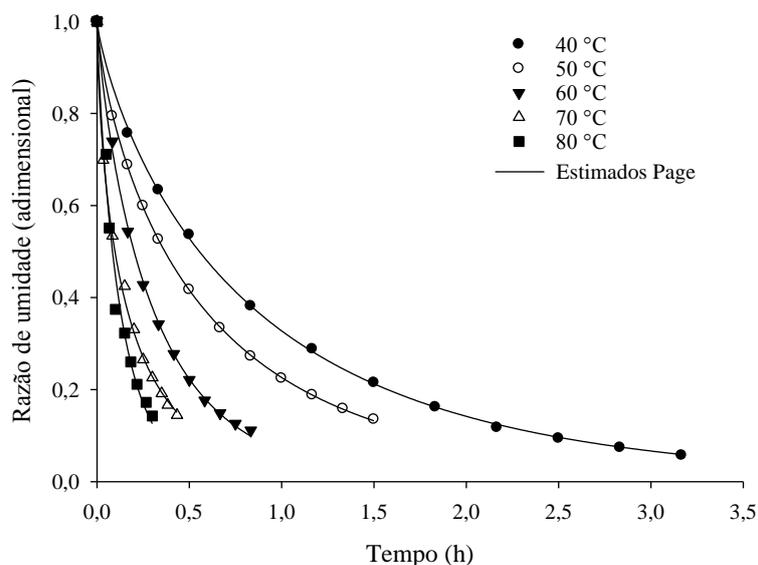


FIGURA 4. Valores de razão de umidade estimados pelo modelo de Page na secagem dos grãos de niger em camada delgada.

Verifica-se um excelente ajuste do modelo e a sua fidelidade ao comportamento da curva de secagem. Observa-se ainda o efeito da temperatura sobre os tempos de secagem dos grãos de niger. Maiores temperaturas proporcionam menores tempos de secagem. Esse comportamento ocorre devido a maior taxa de remoção de água do produto nessas condições, decorrente da maior diferença de pressão de vapor de água entre o ar e os grãos. O mesmo comportamento foi observado por diversos pesquisadores: (CORRÊA et al., 2007; SIQUEIRA et al., 2012; ALMEIDA et al., 2009; RESENDE et al., 2014).

Analisando a Figura 4 é possível observar que a taxa de remoção de água é constante no início da secagem para todas as temperaturas. No decorrer da secagem o desprendimento da água adsorvida no grão ocorre com maior dificuldade, devido ao fato da água estar mais fortemente ligada ao grão.

Os parâmetros do modelo de Page ajustados aos dados experimentais da secagem em camada delgada dos grãos de niger em diferentes condições de temperatura são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4. Parâmetros do modelo de Page para as diferentes temperaturas de secagem em camada delgada dos grãos de niger.

Temperatura (°C)	Parâmetros	
	K	n
40	1,1156	0,8075
50	1,4855	0,7616
60	2,7006	0,8485
70	3,3233	0,6734
80	5,8484	0,8620

Observa-se que o parâmetro “k” aumentou conforme a temperatura do ar de secagem foi elevada. Segundo Babalis e Belessiotis (2004), o parâmetro de secagem “k” pode ser utilizado como uma aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionada à difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente e à difusão líquida que controla o processo. Assim, o aumento da temperatura e a redução da umidade relativa do ar de secagem proporciona a saída mais rápida da água do grão. O parâmetro “n” do modelo de Page, o qual reflete a resistência interna do produto a secagem, não apresentou tendência definida com o aumento da temperatura.

Devido o aumento progressivo da constante “k” com o aumento da temperatura do ar de secagem, seu comportamento pode ser descrito pela Eq. 20.

$$K = 0,113\theta - 3,887 \quad R^2 = 0,906 \quad (20)$$

A equação utilizada para descrever os valores do coeficiente “k” do modelo de Page em função da temperatura do ar de secagem apresentou bom ajuste, com valor do coeficiente de determinação de 0,906.

Utilizando a Equação 20 para representar o coeficiente k e o valor médio do coeficiente “n” do modelo de Page, para todas as condições do ar de secagem testadas, pode-se estimar o teor de água do produto por meio da seguinte expressão:

$$X = X_e + (X_i - X_e) \exp\left[-(0,113\theta - 3,8873)t^{0,7906}\right] \quad (21)$$

em que:

t: tempo de secagem; e

$\theta$ : temperatura do ar de secagem, °C.

## 4.2. Determinação do coeficiente de difusão efetivo

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetivo obtidos durante a secagem em camada delgada dos grãos de niger para as diferentes condições de temperatura do ar, considerando o raio equivalente dos grãos de 1,1365 mm.

TABELA 5. Valores do coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura do ar de secagem para os grãos de niger.

Temperatura (°C)	D x 10 <sup>-11</sup> (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
40	2,3273
50	3,2761
60	6,7006
70	11,7050
80	15,6915

Observa-se que na Tabela 5 que os coeficientes de difusão efetivo aumentam com o acréscimo de temperatura. Comportamento semelhante foi observado por Goneli et al. (2009), ao estudarem a cinética de secagem de café descascado. Os autores destacam que com aumento da temperatura, a viscosidade da água diminui e, sendo a viscosidade uma medida da resistência do fluido ao escoamento, variações dessa propriedade implicam em alterações na difusão de água nos capilares dos grãos de modo a favorecer a movimentação desse fluido no produto. Outro fator que pode ser acrescentado a esta variação do coeficiente de difusão efetivo é que, com a elevação da temperatura, aumenta-se o nível de vibração das moléculas de água, o que, também, contribui para a velocidade da difusão (GONELI et al. 2007).

Ainda na Tabela 5, verifica-se que as variações do coeficiente de difusão efetivo para os grãos de niger em diferentes temperaturas de secagem, ficaram entre 2,3273 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para a temperatura de 40 °C e 15,6915 x 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para a temperatura de 80 °C. Segundo Madamba et al. (1996), os valores de coeficiente de difusão para a secagem de produtos agrícolas, apresentam-se na ordem de 10<sup>-9</sup> a 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Assim, os valores do coeficiente de difusão efetivo calculados para o niger se enquadram a faixa estabelecida pelos autores.

### 4.3. Influência da temperatura

A Figura 5 apresenta os valores de  $\ln(D)$  em função do inverso da temperatura absoluta obtido para os grãos de niger. Observa-se que a linearidade decrescente evidencia a uniformidade de variação da taxa de secagem dentro da faixa de temperatura estudada. A inclinação da curva de representação de Arrhenius fornece uma relação  $E_a/R$  enquanto sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de  $D_0$ .

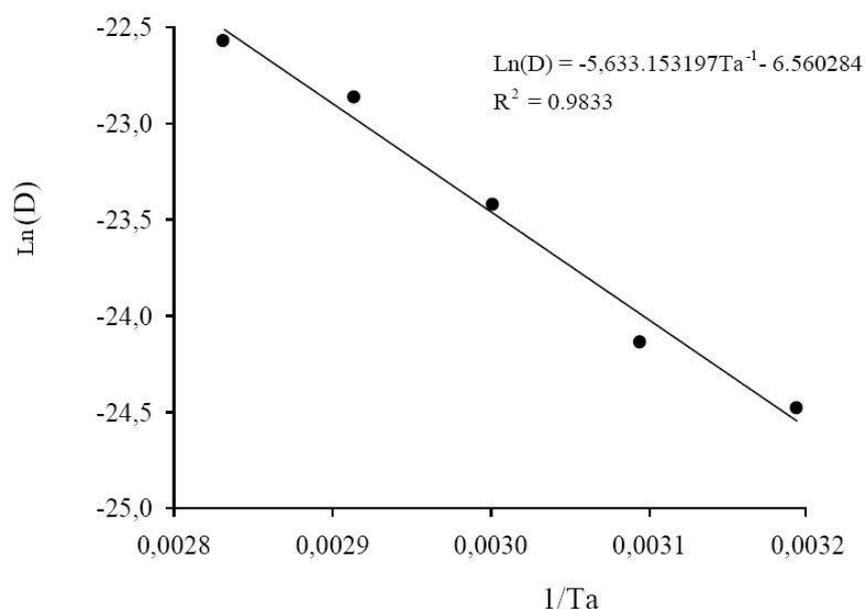


FIGURA 5. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função das diferentes temperaturas durante a secagem em camada delgada dos grãos de niger.

A Equação 22 apresenta os coeficientes da equação de Arrhenius ajustadas para o coeficiente de difusão efetivo dos grãos de niger, calculados de acordo com a Eq 15.

$$D_i = 1,4155 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{46,834}{R T_a}\right) \quad (22)$$

A energia de ativação para difusão líquida, para o intervalo de temperatura de 40 a 80 °C, durante a secagem dos grãos de niger foi de 46,834 kJ mol<sup>-1</sup>. Diversos autores tem estudado a energia de ativação para diferentes produtos

agrícolas, como Corrêa et al. (2007), obteve o valor de 10,08 kJ mol<sup>-1</sup> para o feijão, Sousa et al. (2011) que obteve 24,78 kJ mol<sup>-1</sup> para o nabo forrageiro, Duc et al. (2011), que obteve o valor de 28,47 kJ mol<sup>-1</sup> para a canola, Costa et al. (2011), que obteve o valor de 37,07 kJ mol<sup>-1</sup> para o crambe e Kross (2008), que obteve o valor de 40,42 kJ mol<sup>-1</sup> para amêndoas de castanha de caju. Para Zogzas et al. (1996), a energia de ativação para os produtos agrícolas varia entre 12,7 a 110 kJ mol<sup>-1</sup>. Assim a energia de ativação calculada para o niger no presente estudo encontra-se dentro da faixa de variação estabelecida por esses autores.

#### 4.4. Propriedades termodinâmicas

Na Tabela 6 são apresentados os valores das propriedades termodinâmicas, entalpia específica – (h), entropia específica – (s) e a energia livre de Gibbs – (G), calculadas durante o processo de secagem em camada delgada dos grãos de niger.

TABELA 6. Propriedades termodinâmicas do processo de secagem em camada delgada dos grãos de niger.

T (°C)	h (kJ mol <sup>-1</sup> )	s (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	G (kJ mol <sup>-1</sup> )
40	44,2304	-0,2999	138,1336
50	44,1473	-0,3001	141,1335
60	44,0641	-0,3004	144,1360
70	43,9810	-0,3006	147,1409
80	43,8979	-0,3009	150,1483

Os valores de entalpia específica reduzem conforme o aumento da temperatura do ar de secagem. Pode se justificar o comportamento observado para entalpia devido ao fato de que ao aumentar a temperatura do ar de secagem promove o aumento da pressão parcial de vapor da água contida nos grãos, enquanto a pressão de vapor do ar permanece constante durante o processo de aquecimento do ar. Assim, a intensidade de movimentação de água do interior para a superfície do produto aumenta, fazendo com que a secagem ocorra mais rapidamente. Comportamento que está associado ao coeficiente de difusão efetivo (Tabela 5). Segundo Goneli et al. (2010), a energia necessária para remoção de água dos produtos, que ocorre por

difusão no processo de secagem é composta pela entalpia de vaporização da água livre e entalpia de vaporização da água no produto (calor isostérico).

Em todas as temperaturas de secagem, o teor de água inicial e final foram os mesmos, ocorrendo variação somente na entalpia de vaporização de água livre. Com o aumento da temperatura do ar de secagem e da pressão parcial de vapor de água no interior do grão, reduziu-se a vaporização de água livre, ocorrendo à redução da entalpia no processo de difusão de água no produto durante a secagem. Segundo Oliveira et al. (2010), quanto menor os valores de entalpia, menor a energia necessária para remover a água ligada ao produto.

A entropia está associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, entropia caracteriza, ou define o grau de ordem ou desordem, existente no sistema água-produto (MCMINN et al., 2005).

A entropia específica dos grãos de niger teve seus valores reduzidos conforme houve o aumento da temperatura do ar de secagem (Tabela 6). Este comportamento foi semelhante ao ocorrido com a entalpia, em que os valores obtidos aumentam com a diminuição da temperatura. Corrêa et al. (2010), consideram este fato esperado, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando em um aumento da ordem do sistema água-produto. Moreira et al. (2008), afirmam que os valores negativos de entropia podem estar atribuídos à existência de adsorção química ou modificações estruturais do adsorvente.

Nkolo Meze'e et al. (2008), relatam que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. A energia livre de Gibbs dos grãos de niger, apresentou valores positivos que se elevaram com o aumento da temperatura do ar de secagem (Tabela 6). O valor positivo da energia livre de Gibbs é característico de uma reação endergônica, em que requer uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação (CORRÊA et al., 2010).

## 5. CONCLUSÕES

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

Os modelos de Page, Aproximação da difusão e Dois termos, são adequados para a representação da secagem do Niger. Sendo o modelo de Page selecionado para representar as curvas de secagem em camada delgada dos grãos de niger.

O coeficiente de difusão efetivo aumenta de acordo com a elevação da temperatura do ar de secagem dos grãos de niger, apresentando valores entre 2,3273 e  $15,6915 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

A relação do coeficiente de difusão efetivo com a temperatura do ar de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, que apresenta uma energia de ativação para a difusão durante a secagem dos grãos de niger de  $46,834 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

O aumento da temperatura do ar de secagem promove redução dos valores de entalpia e entropia específica, enquanto os valores da energia livre de Gibbs apresentaram comportamentos opostos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, A. K.; FILHO, J. C. S.; GODOI, A. R.; CARMO, C. A.; EDUARDO, J. L. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, n. spe, p. 258-260, 2008.

AKPINAR, E.K. Determination of suitable thin layer drying curve model for some vegetables and fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 73, n. 1, p. 75-84, 2006.

ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U. C.; SALES, J. F. Cinética de secagem do feijão Adzuki (*Vigna Angularis* L.). **Global Sciency Technology**, v. 2, n. 1, p. 72-83, 2009.

ANDRADE, E. T.; CORREA, P. C.; TEIXEIRA, L. P.; PEREIRA, R. G.; CALOMENI, J. F. Cinética de secagem e qualidade de sementes de feijão. **Engvista**, v. 8, n. 2, 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 of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 3, p. 449-458, 2004.

BERBERT, P. A.; QUEIROZ, D. M.; SILVA, J. S.; PINHEIRO FILHO, J. B. Simulation of coffee drying in a fixed bed with periodic airflow reversal. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 60, n. 3, p. 167-173, 1995.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análises de sementes**, v. 1, n. 1, p. 399, 2009.

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

CARNEIRO, M. A. C.; CORDEIRO, M. A. S.; ASSIS, P. C. R.; MORAES, E. S.; PEREIRA, H. S.; PAULINO, H. B.; SOUZA, E. D. Produção de fitomassa de diferentes espécies de cobertura e suas alterações na atividade microbiana de solo de cerrado. **Bragantia**, v. 67, n. 2, p. 455-462, 2008.

CHRISTENSEN, C. M.; KAUFMANN, H. H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C. M. **Storage of cereal grain and their products**. St. Paul: American Association of Cereal Chemists,. P. 158-192, 1974.

CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 2, n. 2, p. 110-119, 2003.

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

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

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**, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crame. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 10, p.1089-1096, 2011.

DRAPER, N. R.; SMITH, D. H. **Applied regression analysis**. 3<sup>th</sup> ed. New York John: Wiley e Sons, p. 712, 1998.

DUC, L. A.; HAN, J. W.; KEUM, D. H. Thin layer drying characteristics of rapeseed (*Brassica napus* L.). **Journal of Stored Products Research**, v. 47, n. 1, p. 32-38, 2011.

GETINET, A.; SHARMA, S. M. **Niger, *Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.** Rome: IPGRI, p. 59, 1996.

GINER, S.A.; MASCHERONI, R.H. Diffusive drying kinetics in wheat, Part 2: applying the simplified analytical solution to experimental data. **Postharvest Technology**, v. 81, n. 1, p. 85-97, 2002.

GORDIN, C.R.B.; MARQUES, R.F.; MASETTO, T.E.; SCALON, S.P.Q. Germinação, biometria de sementes e morfologia de plântulas de *Guizotia abyssinica* Cass. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n. 4, p. 619-627, 2012.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; NETO, S.A.R. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.

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**, v.11, n. 11, p. 64-73, 2009.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASAE**, v.53, n.1, p.191-197, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA – IBICT. **Programa nacional de produção e uso do biodiesel**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 12 set. 2015.

ISQUIERDO, E. P.; BORÉM, F. M.; ANDRADE, E. T.; CORRÊA, J. L. G.; OLIVEIRA, P. D.; ALVES, G. E. Drying kinetics and quality of natural coffee. **Transactions of the ASABE**, v. 56, n. 3, p. 1003-1010, 2013.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. M. Modeling of water absorption of Botswana Bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182-188, 2009.

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

KAYACIER, A.; SINGH, R. K. Application of effective diffusivity approach for the moisture content prediction of tortilla chips during baking. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 37, n. 2, p. 275-281, 2004.

KROSS, E. A. Processamento de amêndoas de castanha de caju: secagem, extração e estabilidade do azeite. **Programa de Pós-Graduação em Engenharia de processos, Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia**, p. 99, 2008.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLI, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpyentropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v. 38, n. 5, p. 505-510, 2005.

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A. New model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, n. 7, p. 1503-1513, 2002.

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

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

MONTE, J. E. C.; MARTINS, J. H.; LOPES, D. C.; MONTEIRO, P. M. B.; PINTO, P. R. Sistema automático para secagem de produtos agrícolas em camada fina. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 30, n. 3, p. 307-312, 2008.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 4, p. 514-521, 2008.

NAYAK, L.; PANDEY, J. P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v. 80, n. 1-3, p. 43-45, 2000.

NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, v. 468, n. 1-2, p. 1-5, 2008.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola**, v. 26, n. 1, p. 181-189, 2006.

OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. S.; SOUSA, K. A.; CAMPOS, R. C. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 1, p. 50-56, 2013.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010.

OLIVEIRA, A. J.; RAMALHO, J. Plano nacional de agroenergia. **Revista Brasilia, Embrapa Informação Tecnológica**, v. 2, p. 110, 2006.

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

PITOL, C. Crambe: uma nova opção para produção de biodiesel. **Fundação MS**, p. 85-88, 2008. Disponível em: <<http://www.fundaçao.ms.com.br>>. Acesso em: 12 set. 2015.

RAMADAN, M. F.; MORSEL, J. T. Determination of the lipid classes and fatty acid profile of Niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) seed oil. **Phytochemical Analysis**, v. 14, n. 6, p. 366-370, 2003.

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**, v. 10, n. 1, p. 17-26, 2008.

RESENDE, O.; ARCANJO, R. V.; SIQUEIRA, V. C.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática para a secagem de clones de café (*Coffea canephora* Pierre) em terreiro de concreto. **Acta Scientiarum**, 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. 2, p.247-256, 2010.

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**, v. 31, n. 6, p. 1123-1135, 2011.

RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, J.; BESSA, V. Kinetics and thermodynamic properties of the drying process of sorghum (*Sorghum bicolor* [L.] Moench) grains. **African Journal of Agricultural Research**, v. 9, n. 32, p. 2453-2462, 2014.

ROCHA, D.C.; SANTOS, B.M.; SCHEID, C.M.; CALÇADA, L.A. Determinação dos coeficientes de difusão e convectivo na Secagem de sementes de *Nasturtium officinale* (agrião). In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, v. 6, 2005.

SARIN, R.; SHARMAA, M.; KHANB, A. A. Studies on *Guizotia abyssinica* L. oil: biodiesel synthesis and process optimization. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 18, p. 4187-4192, 2009.

SIQUEIRA. V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Drying kinetics of Jatropha seeds. **Revista Ceres**, v. 59, n. 2, p. 171-177, 2012.

SIQUEIRA. V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Mathematical modelling of the drying of jatropha fruit: an empirical comparison. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 2, p. 278-285, 2013.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.

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

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