



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MARIA DA CONCEIÇÃO DA COSTA VALENTE

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM NO RENDIMENTO E NA
QUALIDADE DO ÓLEO DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)**

BELÉM

2011

MARIA DA CONCEIÇÃO DA COSTA VALENTE

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM NO RENDIMENTO E NA
QUALIDADE DO ÓLEO DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

AREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES: Profa. Dra. Cristiane Maria Leal Costa

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza

BELÉM

2011

MARIA DA CONCEIÇÃO DA COSTA VALENTE

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM NO RENDIMENTO E NA
QUALIDADE DO ÓLEO DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Cristiane Maria Leal Costa
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientadora)

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientador)

Prof. Dra. Aderjane Ferreira Lacerda
(DETQ – CCET – UFMA - Membro)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ – ITEC – UFPA – Membro)

Prof. Dr. Antônio Manoel da Cruz Rodrigues
(FEA – ITEC – UFPA – Membro)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família:
aos meus pais que nunca pouparam
esforços para investir em minha
educação e aos meus irmãos que
sempre estiveram me apoiando.

O senhor é o meu pastor;
nada me faltará.

Ele me faz repousar em
pastos verdejantes.

Leva-me para junto das águas
de descanso; refrigera-me a alma.

Guia-me pelas veredas da
justiça por amor do seu nome.

Ainda que eu ande pelo vale
da sombra da morte, não temerei mal
nenhum, porque tu estás comigo; o
teu bordão e o teu cajado me
consolam.

Preparas-me uma mesa na
presença dos meus adversários,
unges-me a cabeça com óleo; o meu
cálice transborda.

Bondade e misericórdia
certamente me seguirão todos os dias
da minha vida; e habitarei na casa do
Senhor para todo o sempre.

SALMO 23

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, pela sua bondade e misericórdia, ao permitir-me chegar até aqui e por ter posto em meu caminho algumas pessoas que, de tão especiais, foram fundamentais para a concretização deste sonho;

À Professora Doutora **Cristiane Maria Leal Costa**, pela capacidade de orientação que tornou possível a realização deste trabalho, pela paciência que teve comigo e por ter me iniciado a vida científica;

Ao Professor Doutor **Célio Augusto Gomes de Souza** pela orientação, paciência, confiança durante a realização deste trabalho;

Aos meus pais **Antônio Ambrósio dos Santos Valente e Maria Arinalda da Costa**, responsáveis pela minha criação e educação e que muito contribuíram para minha formação pessoal e acadêmica;

Aos meus amigos **Elza Brandão Santana, Gisele Martins, João Monteiro e Kelly Sarmento**, pela força e incentivo durante a realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Químico **Matheus Furtado** e a Técnica de Laboratório **Rafaela Pinheiro** do LEQ, pelo auxílio e conhecimentos repassados, que muito contribuíram na realização deste trabalho;

Ao Senhor **Ferdinando Silva** Técnico do Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas do LEQ, pela paciência, amizade e carinho que teve comigo ao longo da realização deste trabalho;

Ao Professor Doutor **Lênio Faria** e sua equipe do laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) por disponibilizar a infraestrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao Técnico em Química e funcionário da FEA/ITEC/UFPA Senhor **Mário Carneiro**, responsável pela análise da caracterização química da semente de linhaça;

A Equipe do Laboratório de Geociências da UFPA, pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da semente de linhaça;

Ao CNPq pela concessão da bolsa;

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

De origem asiática, a semente de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) pertence à família das Lináceas e é obtida a partir do linho. A semente da linhaça é ainda a maior fonte alimentar de lignanas, compostos fotoquímicos parecidos com o estrogênio, que podem desempenhar ação anticancerígena. Rica em fibras solúveis tem aproximadamente 40% do seu peso composto por óleos ricos em Ômega 3, entre os quais se destaca o α -linolênico. A secagem é a operação unitária segundo o qual ocorre eliminação da água por evaporação ou sublimação, presente em um material, mediante a aplicação de calor com condições controladas. Visando averiguar o comportamento das sementes de linhaça durante a operação de secagem, o presente trabalho teve como objetivo principal realizar o planejamento experimental e analisar estatisticamente os resultados empregados para quantificar a influência da temperatura do ar (T), tempo de secagem (t), velocidade do ar de fluidização (U_f) e carga de sólidos (C_s), sobre a razão de umidade (X_r), rendimento em óleo ($Rend.$) e os parâmetros oleoquímicos. A estimativa do ponto ótimo de operação foi determinada em função das variáveis de entrada aplicando o conceito de desejabilidade global. Dentre as condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Desejabilidade é quando T é deslocada próximo ao nível alto (72 °C), t para o mínimo (3 h), U_f para o ponto próximo ao central (0,83 m/s) e a C_s para o nível alto (500 g), obtendo-se assim: 0,126 para X_r ; 36,92 % para $Rend.$; 4,51 mg KOH/g para IA; 22,52 meqO₂/Kg IP e 0,31% para DC. Foram obtidas as isotermas de dessorção das sementes de linhaça nas temperaturas de 40, 60 e 80°C. Os dados experimentais foram avaliados usando seis modelos matemáticos. A entalpia e a entropia diferencial de dessorção foram estimadas por meio das relações de Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz, respectivamente. Os modelos de GAB e Peleg ajustaram adequadamente os dados experimentais. A teoria da compensação entalpia-entropia foi aplicada com sucesso às isotermas de dessorção e indica que o mecanismo de dessorção de umidade das sementes de linhaça pode ser considerado como controlado pela entalpia. A secagem das sementes de linhaça previamente umidificadas foram avaliadas em um secador de leito fixo e fluidizado, as corridas experimentais foram realizadas nas temperaturas de 40, 60 e 80°C, dentre dos cinco modelos propostos, o modelo de Midilli *et al*, foi o melhor modelo que melhor ajustou aos dados experimentais. Foi observado que a difusividade efetiva para as sementes de linhaça aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem para a secagem em leito fixo e fluidizado. A dependência da difusividade em relação à temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius, por meio da qual se estimou para ambos os processos de secagem.

Palavras chaves: secagem, leito fluidizado, isotermas, linhaça, função desejabilidade.

ABSTRACT

From Asian origin flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) and belongs to the linaceae family and it is obtained from flax. It is considered a functional food, because it contains substances that may prevent diseases such as degenerative and cardiovascular diseases. Flaxseeds are still a major lignans source, that are photochemical compounds similar estrogen, which it may performs cancer-preventative. In addition to being one of the richest sources of α -linolenic acid oil and soluble fibre. The drying is a unit operation, in general, usually means removal of relatively small amounts of water from material by evaporation or by sublimation, applying heat under control conditions. Aiming to analyze the behavior of flax seeds during the drying operation, this study aimed to perform the experimental design and statistically analyze the results used to quantify the influence of air temperature (T), drying time (t) fluidization air velocity (U_f) and solids loading (Cs) on the humidity ratio (Xr), oil yield (Rend.) and the parameters oleochemicals. The estimate of the optimal point of operation was determined according to the input variables by applying the concept of global desirability. Among the conditions set out in this work, the optimal value of the function you want and when T is shifted to high level (72 °C), U_f is shifted to high level (0,83 m/s), t you for the minimum (3 h) and Cs for the secondary level (500 g), thus obtaining: 0.126 to Xr, 36,92 % for Rend.; 4.51 mg KOH/g for IA, 22,52meq O₂/g IP and 0,31% for DC. We obtained the sorption isotherms of flaxseed at temperatures 40, 60 and 80 °C. Six mathematical models were applied to analyze the experimental data. The enthalpy and differential entropy were determined by appying Clausius-Clapeyron and Gibbs-Helmholtz equation, respectively. Peleg model and GAB model showed the best fit to experimental data. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to the isotherms, indicating that they are enthalpy - controlled. The flaxseed Drying were evaluated in a fixed and fluidized bed dryer, the experimental runs were done at temperatures 40, 60 and 80 °C. Five mathematical models were evaluated and the Midilli *et al.* model was found to be the best model for describing the flaxseeds drying behavior. It was observed that the effective diffusivity for the flaxseeds increased with increasing drying air temperature. The diffusivity dependence by temperature was described by the Arrhenius equation. It was estimated the activation energy.

Keywords: drying, fluidized bed, isotherms, flaxseed, desirability function.

SUMÁRIO

CAPITULO 1-INTRODUÇÃO	20
CAPITULO 2-REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1. LINHAÇA	22
2.1.1. Caracterização da linhaça	22
2.1.2. Classificação das sementes	23
2.1.3. Composição Química	25
2.1.4. Linhaça como alimento funcional	28
2.1.5. Derivados da linhaça	29
2.1.6. Tratamento térmico	30
2.2. PRINCÍPIOS DE SECAGEM	30
2.2.1. Métodos de Secagem	32
2.2.2. Secador de Leito Fixo	34
2.2.3. Secador de Leito Fluidizado	35
2.2.4. Danos térmicos	36
2.2.5. Secagem de sementes com capa protetora	37
2.2.6. Cinética de secagem	38
2.2.7. Curvas típicas de secagem	39
2.3. FUNDAMENTOS DA FLUIDIZAÇÃO	45
2.3.1. Regimes de Fluidização	45
2.3.2. Fluidodinâmica de leito fluidizado	47
2.3.3. Porosidade de mínima fluidização	48
2.3.4. Expansão do leito	49
2.3.5. Velocidade de mínima fluidização	50
2.4. CLASSIFICAÇÕES DAS PARTÍCULAS	51
2.5. TRABALHOS REALIZADOS DE SECAGEM EM LEITO FLUIDIZADO	53
2.6. ATIVIDADE DE ÁGUA	55

2.6.1. Isotermas de sorção	57
2.6.2. Importância das Isotermas de sorção	61
2.6.3. Calor de sorção	62
2.6.4. Teoria da compensação	64
2.6.5. Modelos para prever as isotermas de sorção	65
2.7. TRABALHOS RELACIONADOS À HIGROSCÓPICIDADE DE SEMENTES	68
2.8. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO	70
CAPITULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1. MATÉRIA PRIMA	74
3.1.1. Procedência e acondicionamento	74
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES	74
3.2.1. Composição Centesimal	74
3.2.2. Caracterização Física	75
3.2.3. Obtenção experimental das isotermas de dessorção de umidade	77
3.3. ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DO PROCESSO	79
3.4. OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DAS CURVAS DE SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA EM LEITO FLUIDIZADO	81
3.5. OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DAS CURVAS DE SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA EM LEITO FIXO	84
3.6. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE EFETIVO DE DIFUSÃO	85
3.7. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DA SECAGEM DA SEMENTE DE LINHAÇA EM LEITO FLUIDIZADO	86
3.7.1. Procedimento experimental da secagem de semente de linhaça em leito fluidizado	89
CAPITULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA PARTÍCULA	97
4.1.1. Resultados da caracterização física e química	97
4.2. ESTUDO HIGROSCÓPICO DA SEMENTE DE LINHAÇA	100

4.2.1. Isotermas de dessorção das sementes de linhaça <i>in natura</i>	100
4.2.2. Propriedades Termodinâmicas das sementes de linhaça <i>in natura</i>	103
4.2.2.1. Calor Isostérico de Dessorção	103
4.2.2.2. Entropia Diferencial	105
4.2.2.3. Teoria da Compensação Entalpia-Entropia	106
4.3. ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA DAS SEMENTES DE LINHAÇA	108
4.4. CINÉTICA DE SECAGEM EM LEITO FIXO E FLUIDIZADO PARA AS SEMENTES DE LINHAÇA	111
4.5. RESULTADOS DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E A COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA SEMENTE DE LINHAÇA BRUTO	118
4.6. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA	119
4.6.1. Análise da variável de resposta X_r	124
4.6.2. Análise da variável de resposta Rend	125
4.6.3. Análise da variável de resposta IA	127
4.6.4. Análise da variável de resposta IP	129
4.6.5. Análise da variável de resposta IS	130
4.6.6. Análise da variável de resposta DC	132
4.6.7. Análise da variável de resposta v	134
4.7. OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	137
CAPITULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	140
5.1. CONCLUSÕES	140
5.2. SUGESTÕES	141
REFERENCIAS	142
APÊNDICE A	156
APÊNDICE B	161
APÊNDICE C	168
APÊNDICE D	173

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Desenho 1.	Corte histológico da região externa da semente de linho	22
Fotografia 1.	Plantio de linhaça	23
Fotografia 2.	Semente de linhaça Marrom (A) e semente linhaça Dourada (B)	24
Gráfico 1.	Composição de ácidos graxos do óleo de linhaça	25
Gráfico 2.	Curvas de evolução do teor de água do produto (X), de sua temperatura (T) e da velocidade de secagem	40
Desenho 2 .	Regimes de fluidização	47
Gráfico 3 .	Curva típica de fluidização	48
Desenho 3.	Porosidade do leito em condições de mínima fluidização	48
Desenho 4.	Expansão no leito fluidizado	50
Gráfico 4.	Classificação de Geldart para a fluidização de partículas no ar em condições ambientais	52
Gráfico 5.	Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos	56
Gráfico 6.	Isoterma típica, apresentando o fenômeno de histerese	58
Desenho 5.	Representação esquemática da teoria de LABUZA	59
Gráfico 7.	Os cinco tipos de isotermas de sorção	62
Fotografia 3.	Sementes de linhaça <i>in natura</i> ilustrada pela microscopia ótica	74
Desenho 6.	Esquema do sistema experimental para a realização das corridas de secagem em leito fluidizado	82
Desenho 7.	Esquema do sistema experimental para a realização das corridas de secagem em leito fixo	84
Fotografia 4.	Secador de leito fluidizado utilizado neste trabalho	87
Fluxograma 1.	Seqüências de atividades realizadas para a avaliação do processo de secagem de sementes de linhaça em leito fluidizado	89
Fotografia 5.	Sistema de extração do óleo (A) e evaporação de solvente (B)	91
Fotografia 6.	Imagem da semente de linhaça <i>in natura</i> pelo método MEV-21X	98
Fotografia 7.	Imagem do corte transversal das sementes de linhaça <i>in natura</i> pelo método do MEV	98
Gráfico 8.	Diagrama de GELDART (1986) para classificação das sementes de linhaça <i>in natura</i>	99
Gráfico 9.	Isotermas de dessorção de umidade da semente de linhaça <i>in natura</i> a diferentes temperaturas ajustadas ao modelo GAB	101
Gráfico 10.	Calor Isostérico de sorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para a dessorção da semente de linhaça	104
Gráfico 11.	Entropia diferencial de dessorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para as sementes de linhaça	105

Gráfico 12.	Correlação entre entalpia diferencial (q_{st}) e entropia diferencial (S_d) de dessorção para as sementes de linhaça	106
Gráfico 13.	Influência da carga de sementes de linhaça na velocidade de mínima Fluidização	108
Gráfico 14.	Comportamento fluidodinâmico de sementes de linhaça para a carga de 400g	109
Gráfico 15.	Comportamento fluidodinâmico de sementes de linhaça para a carga remanescente da secagem em leito fluidizado	110
Gráfico 16.	Comparação das curvas de cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado e fixo ajustado pelo modelo de Midilli <i>et al</i>	111
Gráfico 17.	Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva (D_{eff}) e a temperatura absoluta na secagem da semente de linhaça em leito Fixo	115
Gráfico 18.	Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva (D_{eff}) e a temperatura absoluta de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado	116
Gráfico 19.	Diagrama de Pareto para a variável X_r	121
Gráfico 20.	Diagrama de Pareto para a variável Rend	121
Gráfico 21.	Diagrama de Pareto para a variável IA	121
Gráfico 22.	Diagrama de Pareto para a variável IP	121
Gráfico 23.	Diagrama de Pareto para a variável IS	123
Gráfico 24.	Diagrama de Pareto para a variável DC	123
Gráfico 25.	Diagrama de Pareto para a variável v	123
Gráfico 26.	Valores preditos e observados para a variável de resposta X_r	125
Gráfico 27.	Valores preditos e observados para a variável de resposta Rend	127
Gráfico 28.	Valores preditos e observados para a variável de resposta IA	128
Gráfico 29.	Valores preditos e observados para a variável de resposta IP	130
Gráfico 30.	Valores preditos e observados para a variável de resposta IS	132
Gráfico 31.	Valores preditos e observados para a variável de resposta DC	134
Gráfico 32.	Valores preditos e observados para a variável de resposta v	136
Gráfico 33.	Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade	138
Gráfico A1.	Isotermas de dessorção de umidade da semente de linhaça <i>in natura</i> a diferentes temperaturas ajustadas ao modelo Peleg	157
Gráfico A2.	Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção das sementes de linhaça, na temperatura de 40°C	158
Gráfico A3.	Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados	

	para descrever o processo de dessorção das sementes de linhaça, na temperatura de 60°C	159
Gráfico A4.	Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção das sementes de linhaça, na Temperatura de 80°C	160
Gráfico B1.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 40°C	162
Gráfico B2.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 60°C	163
Gráfico B3.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 80°C	164
Gráfico B4.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 40°C	165
Gráfico B5.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 60°C	166
Gráfico B6.	Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 80°C	167
Gráfico C1.	Taxa da secagem em função do tempo para processo de leito fixo	169
Gráfico C2.	Taxa da secagem em função do conteúdo de umidade para o processo em leito leito fixo	170
Gráfico C3.	Taxa da secagem em função do tempo para processo de leito fluidizado	171
Gráfico C4.	Taxa da secagem em função do conteúdo de umidade para o processo em leito leito fixo	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição entre as variedades de semente de linhaça marrom e dourada quanto ao teor de nutrientes.	24
Tabela 2.	Comparação da composição de aminoácidos da linhaça e da soja	26
Tabela 3.	Composição química da semente de linhaça	27
Tabela 4.	Classificação das partículas segundo Geldart	53
Tabela 5.	Exemplo de notação mais conveniente e usual para a matriz de ensaios em variáveis originais e codificadas até quatro variáveis independentes	72
Tabela 6.	Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso	77
Tabela 7.	Valores de a_w geradas pelas soluções saturadas nas temperaturas estudadas	78
Tabela 8.	Modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas de sorção	79
Tabela 9.	Modelos da literatura utilizados para a determinação da velocidade mínima fluidização	80
Tabela 10.	Condições de experimentos para a obtenção da cinética de secagem de sementes de linhaça em leito fluidizado	81
Tabela 11.	Modelos matemáticos utilizados para avaliar a cinética de secagem da semente de linhaça em leito fluidizado	83
Tabela 12.	Condições de experimentos para a obtenção da cinética de secagem de semente de linhaça em leito fixo	85
Tabela 13.	Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para secagem em leito móvel	88
Tabela 14.	Matriz de experimentos para secagem da semente de linhaça em leito Fluidizado	88
Tabela 15.	Caracterização física de semente de linhaça <i>in natura</i>	97
Tabela 16.	Resultados da caracterização química das sementes de linhaça <i>in natura</i>	98
Tabela 17.	Dados de equilíbrio de dessorção para as sementes de linhaça <i>in natura</i>	100
Tabela 18.	Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das isotermas de dessorção para as sementes de linhaça	103
Tabela 19.	Velocidade de mínima fluidização experimental e calculada por correlações da literatura para as sementes de linhaça	108
Tabela 20.	Parâmetros fluidodinâmicos para as diferentes cargas	109
Tabela 21.	Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das curvas de cinética de secagem das sementes de linhaça para leito fixo	112

Tabela 22.	Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das curvas de cinética de secagem as sementes de linhaça para o leito fluidizado	113
Tabela 23.	Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) obtidos para a secagem das sementes de linhaça em leito fixo em função da temperatura	114
Tabela 24.	Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) obtidos para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado em função da temperatura	114
Tabela 25	Caracterização química do óleo de linhaça bruto	118
Tabela 26	Composição de ácidos graxos no óleo de linhaça bruto	119
Tabela 27	Matriz de experimento e os resultados experimentais para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado	120
Tabela 28	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta X_r	124
Tabela 29	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Rendimento	126
Tabela 30	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Índice de Acidez	127
Tabela 31	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Incide de Peróxido	129
Tabela 32	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Índice de Saponificação	131
Tabela 33	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Dienes Conjugados	133
Tabela 34	Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta Viscosidade Cinemática	135
Tabela 35	Composição de ácidos graxos no óleo da linhaça após a secagem em leito fluidizado	136
Tabela 36	Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de a secagem em leito fluidizado	137
Tabela D1	Valores escalonados de d ou D	175

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

% b.s – percentagem em base seca

Xr – teor de umidade (adimensional)

$\bar{Y}$ - média entre os valores do nível baixo e do nível alto da variável original

ΔG – energia livre de Gibbs (Kj/mol)

A – área da seção transversal (m²)

A - representa a área superficial do produto exposta à secagem (m²)

a, b, c - constantes empíricas

AG – ácidos Graxos

AL – Linoléico

ALA - α Linolênico

Ar – Número de Arquimedes (Adimensional)

aw - atividade de água (Adimensional)

C_s – carga de sólidos (g)

D – coeficiente de difusão (m²/s)

D – função desejabilidade (adim.)

d_{cc} – diâmetro circunscrito (mm)

d_{ic} – diâmetro inscrito (mm)

Do - constante (m²/s)

dp – diâmetro da partícula (μm)

dx/dt – taxa de secagem

Ea – energia de ativação (J/mol)

E – expansão do leito de partícula (%)

E_{mf} - expansão do leito de partícula na mínima fluidização (%)

ERH – percentagem de umidade relativa de equilíbrio

f – fugacidade do solvente na solução

f_0 – fugacidade do solvente puro

g - aceleração gravitacional (m/s^2)

H – Altura do leito de partículas (cm)

H_{mf} – altura do leito na mínima fluidização (cm)

K_1 , K_2 , N_1 e N_2 – constante do modelo

L – distância em relação a um ponto de referência do corpo (m)

m_s – massa do sólido (g)

m_{ss} - é a massa de sólidos secos, obtidos posteriormente por método direto de análise (g)

n – números de termos

$n-3$ - ômega 3

$n-6$ – ômega 6

q_{st} – calor isotérico líquido de dessorção (Kj/mol)

R – constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)

R – raio da esfera (m)

Re_{mf} - números de Reynolds

S – Área da superfície do produto (m^2)

S_d – entropia diferencial (kJ/mol.K)

T - temperatura, ($^{\circ}C$)

t – tempo (min)

T_B – temperatura isocinética (K)

T_{hmn} – temperatura média harmônica (K)

U_f – velocidade do ar de fluidização (m/s)

V – volume do produto (m^3)

W - corresponde à taxa ou velocidade de secagem (g/m^2)

X – variável codificada

$X(t)$ – umidade da amostra com o tempo (g)

X_{bs} - é o teor de umidade em base seca (%)

X_{bu} - é o teor de umidade em base úmida (%)

X_{cr} – teor de água crítica

X_i – umidade inicial da amostra (g)

X_m - conteúdo de umidade equivalente para uma monocamada (%bs)

Y – variável em unidades originais

Y_{max} – valor do nível alto

Y_{min} – valor do nível baixo

ΔP - queda da pressão do leito

ΔP_{mf} - queda da pressão do leito na mínima fluidização

ε – porosidade do sólido

ε_{mf} – porosidade do leito na mínima fluidização

λ_n – raízes da equação de Bessel de ordem zero

λ_{vap} – calor latente de vaporização da água livre

ρ_p - massa específica da partícula (Kg/m^3)

ρ_p - massa específica do gás (Kg/m^3)

R^2 – coeficiente de determinação (%)

D – desvio médio relativo (%)

e – erro padrão da estimativa (%)

D_{eff} – difusividade efetiva (m^2/s)

INTRODUÇÃO

A grande demanda mundial por produtos naturais tem motivado não somente pesquisas voltadas ao estabelecimento de novas tecnologias de extração e processamento destes materiais, mas principalmente o desenvolvimento/aperfeiçoamento das etapas de pré-processamento como a secagem e armazenamento, uma vez que os insumos gerados pelos biomateriais têm encontrado aplicação em diversos seguimentos industriais. Desta forma, torna-se necessário estudar técnicas de conservação e/ou manutenção das substâncias contidas em materiais naturais que apresentem interesse científico e industrial.

De origem asiática, a semente de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) pertence à família das Lináceas e é obtida a partir do linho. Ela é considerada um alimento funcional, pois além de suas funções nutricionais básicas contém, substâncias que podem prevenir várias doenças como as degenerativas e cardiovasculares. É rica em fibras solúveis e tem aproximadamente 40 % do seu peso composto por óleos ricos em n-3, entre os quais se destaca o α -linolênico ômega 3 (CORDEIRO, FERNANDES e BARBOSA, 2009).

A secagem consiste na separação da umidade de materiais por evaporação quando submetidos a uma corrente gasosa, envolvendo mecanismos simultâneos de transferência de calor e massa entre o produto e o ar.

A técnica da secagem em leito fluidizado consiste em alimentar o fluido, através de uma distribuição de ar na base da coluna onde se deposita o leito de partículas para mantê-la em suspensão, com objetivo de proporcionar o contato mais eficiente entre sólidos e fluido, isto se deve à alta mobilidade e intensa mistura dos sólidos que proporcionam por sua vez, elevadas taxas de transferência de calor e massa, apresentando uma distribuição uniforme da temperatura no interior do leito.

Ao se expor um material biológico a uma determinada umidade relativa, ocorre o fenômeno de transferência de massa, que se sucede até alcançar o equilíbrio dinâmico entre a umidade do produto e a do ambiente. As isotermas de sorção de umidade é uma valiosa ferramenta usada para determinar o conteúdo ideal de umidade, avaliar as condições de armazenamento e secagem de um determinado gênero alimentício.

Desta forma, visando o melhor aproveitamento industrial das sementes de linhaça, tem-se como objetivo geral deste trabalho estudar o processo de secagem em leito fluidizado, de modo a estabelecer condições adequadas de redução de umidade da matéria prima e otimizar o processamento, visando a obtenção do produto final, no caso, o óleo vegetal de linhaça, com

CAPÍTULO 1

máximo de rendimento, pureza e qualidade. Assim, propõem-se ainda como objetivos específicos:

- Determinar experimentalmente as propriedades físicas (massa específica aparente e real, porosidade, esfericidade, diâmetro médio e ângulo de repouso), químicas (umidade, lipídios, proteínas e resíduo mineral fixo) e qualitativas (peso de mil sementes, pureza e análise de superfície) das sementes de linhaça para a caracterização deste material;
- Obter experimentalmente isotermas de dessorção, para as sementes de linhaça, nas temperaturas de 40, 60 e 80°C pelo método gravimétrico e ajustá-las a modelos matemáticos; estimar os teores de umidade da monocamada molecular e demais parâmetros inerentes ao modelo;
- A partir dos dados de higroscopicidade, calcular os calores isostéricos de sorção líquidos e integrais, e a entropia diferencial de sorção e com isto pré dizer a energia necessária para a retirada de água das sementes de linhaça em diversos teores de umidade, em função da temperatura;
- Realizar o estudo da fluidodinâmica em leito fluidizado determinando os parâmetros correlacionados ao processo;
- Estudar a cinética de secagem em leito fixo e fluidizado;
- Verificar a influência das variáveis do processo de secagem: temperatura do ar de entrada, tempo de fluidização e velocidade do ar de fluidização nas variáveis de resposta: relação entre conteúdo de umidade final e inicial das sementes de linhaça, rendimento em óleo e composição física e química do óleo.
- Estimar a condição ótima de secagem em leito fluidizado com base na análise estatística e com auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade.

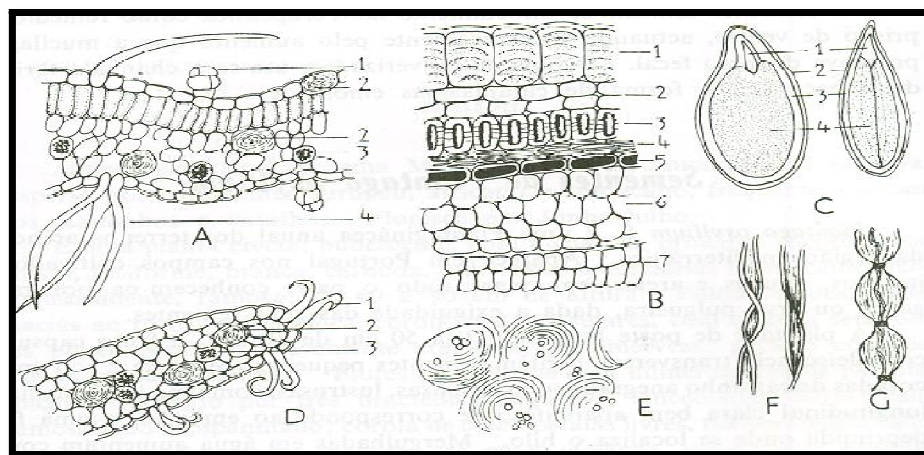
REVISÃO DA LITERATURA

2.1. LINHAÇA

2.1.1. Caracterização da linhaça

A linhaça é uma semente oleaginosa originada do linho (*Linum usitatissimum* L.), planta herbácea pertencente à família das Lináceas. Os frutos apresentam-se em forma da cápsula esférica, chamada cachopas, que contém duas sementes em cada um dos cinco compartimentos, totalizando cerca de 10 sementes por cápsula, podendo haver variações de 7 a 11 sementes em cada uma (COSKUNER, KARABABA, 2007; TRUCOM, 2006). Apesar de usada há milênios na alimentação humana, a maior parte do cultivo é destinada às indústrias de óleos para tintura e para ração animal.

Observa-se no Desenho 1, a histologia da região externa da semente de linhaça: **A**- No corte transversal da folha de malva: 1- glândulas; 2- células de mucilagem; 3- maclas de oxalato de cálcio; 4- pêlos divergentes reunidos em fascículo; **B**- Corte histológico da região externa da semente de linho: 1- células mucilaginosas da epiderme externa do tegumento; 2- células parenquimatosas; 3- células pétreas; 4- camadas de células hialinas achatadas orientadas num sentido; 5- camada pigmentada de castanho; 6 - albúmen; 7 - parênquima de um cotilédone. **C**- Secções longitudinais da semente de linho segundo a maior e a menor espessura: 1- embrião; 2- tegumento; 3- albúmen; 4 - cotilédones; **D**- Corte transversal na pétala da tília: 1- pêlos unicelulares divergentes, reunidos em fascículos; 2 - células mucilaginosas; 3- macla de oxalato de cálcio; **E**- Fragmentos residuais de paredes celulares e grãos de amido. **F**- Pêlos de algodão; **G** - Os mesmos, depois de mergulhados no reagente de Schweizer (COLOUSTE, 2002).



Desenho 1. Corte histológico da região externa da semente de linho.
Fonte: Colouste (2002)

O plantio do linho Fotografia 1 ocorre nos meses de maio e junho e a colheita se dá nos meses de novembro, dezembro e janeiro.

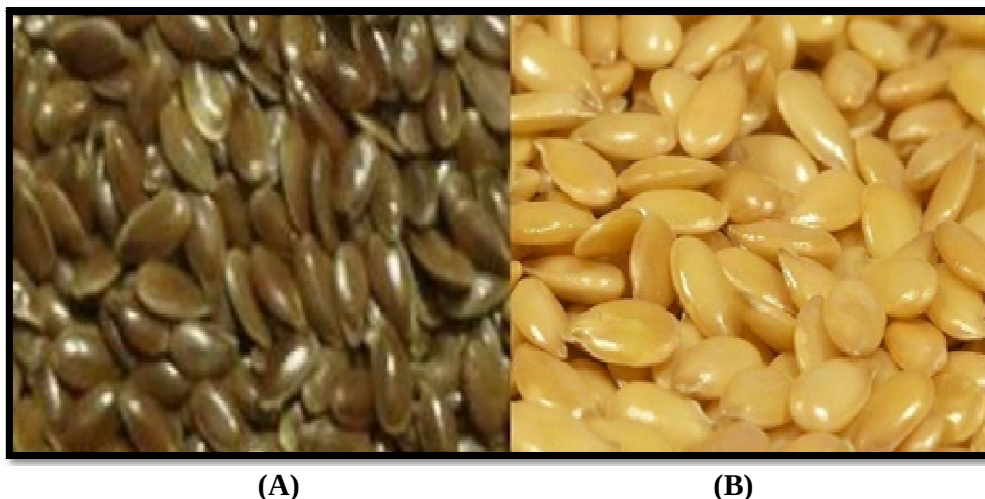
Atualmente, o maior produtor mundial é o Canadá (BOMBO, 2006; CAMPOS, 2007). No estado do Rio Grande do Sul, no Brasil, o grão é cultivado em Ijuí, Tupanciretã, São Miguel das Missões, São Luiz Gonzaga, Giruá, Santa Rosa, Guarani das Missões, Três de Maio, Panambi, Santa Bárbara, Santo Augusto e proximidades.



Fotografia 1. Plantio da linhaça, no interior do Rio Grande do Sul, Brasil.
Fonte: Cisbra Alimentos (2009).

2.1.2. Classificação das sementes

As sementes são ovaladas, com uma das bordas pontiagudas, apresentando textura lisa e brilhante e sabor agradável, semelhante aos de nozes. São um pouco maiores que as sementes de gergelim, podendo haver variações no comprimento (4,27 – 4,64 mm), na largura (2,22 – 2,38 mm), na espessura (0,85 – 0,88 mm) e no diâmetro (2,45 – 2,63 mm), conforme o teor de umidades das sementes. No Brasil, a linhaça é conhecida popularmente pelas denominações linhaça marrom e linhaça dourada, conforme a coloração da casca, a qual é definida de acordo com a quantidade de pigmentos da camada externa, que atuam como uma forma de proteção contra a irradiação solar, sendo a pigmentação tanto maior quanto mais intensa for tal irradiação, conforme descrito por Berglund e Zollinger, 2007; Coskuner e Karabara, 2007; Jacinto, 2007; Morris, 2007; Trucom, 2006. Na Fotografia 2 mostra as variações da semente de linhaça.



(A) (B)
Fotografia 2. Semente de linhaça Marrom (A) e semente de linhaça Dourada (B)
Fonte: http://alimentaçãoviva.blogspot.com/2009_09_06_archive.htm

Sementes de linhaça marrom e dourada apresentam algumas peculiaridades, principalmente quanto ao local de cultivo e dos custos para o consumidor. A produção da variedade marrom predomina em países de clima quente e úmido, como no Brasil. Já a variedade dourada, apesar de estar sendo produzida no Brasil desde 2006, continua sendo, em maior parte, importada de países de clima frio, como o Canadá e Estados Unidos, sendo vendida a preços bem superiores aos da linhaça marrom (CAMPOS, 2007; TRUCOM, 2006).

Alguns estudos realizados no Canadá têm mostrado que, em termos nutricionais e terapêuticos, as duas variedades apresentam características semelhantes, com discreta vantagem para a variedade marrom, quanto ao teor de ômega 3e para a semente dourada, quanto ao teor de proteínas (MORRIS, 2003; TRUCOM, 2006). Na Tabela 1 encontra mensuradas as composições das duas variedades das sementes.

Tabela 1. Composição entre as variedades de semente de linhaça marrom e dourada quanto ao teor de nutrientes.

Componentes	Linhaça Marrom	Linhaça Dourada
Umidade (%b.s)	7,7	7,0
Proteínas (%)	22,3	29,2
Lipídios totais (%)	44,4	43,6
Ácidos graxos saturados (%)	8,7	9,0
Ácidos graxos monoinsaturados (%)	18,0	23,5
Ácidos graxos poli-insaturados		
Acido alfa-linolênico (ômega 3) (n-3) (%)	58,2	50,9
Acido linoléico (ômega 6) (n-6) (%)	14,6	15,8
Relação n-3: n-6	4,0	3,2

Fonte: Trucom (2006).

2.1.3. Composição Química

Os principais constituintes das sementes são:

1) Lipídios: a linhaça é rica em ácidos graxos poliinsaturados das famílias n-3 (α -linolênico ou ALA edi-homo-alfa-linolênico), e em menor quantidade nos da família n-6 (linoléico ou AL, gama-linolênico e eicosadienóico). Também contém ácidos graxos monoinsaturados (palmitoléico, oléico, gadoléico, erúcico e nervônico) e saturados (cáprico, láurico, mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, araquídico, behênicoelignocérico) (NEPA-UNICAMP, 2006; USDA, 2007).

Além disso, a linhaça é considerada uma semente oleaginosa devido ao seu elevado teor de lipídeos, que se encontra em torno de 36 a 42%. Aproximadamente 57% destes lipídeos correspondem aos ácidos graxos essenciais n-3, cerca de 16 % correspondem aos ácidos graxos essenciais n-6, aproximadamente 18 % estão sob forma de ácidos graxos monoinsaturados e apenas cerca de 9 % encontra-se na forma de ácidos graxos saturados. O Gráfico 1 mostra a composição de ácidos graxos do óleo da linhaça.

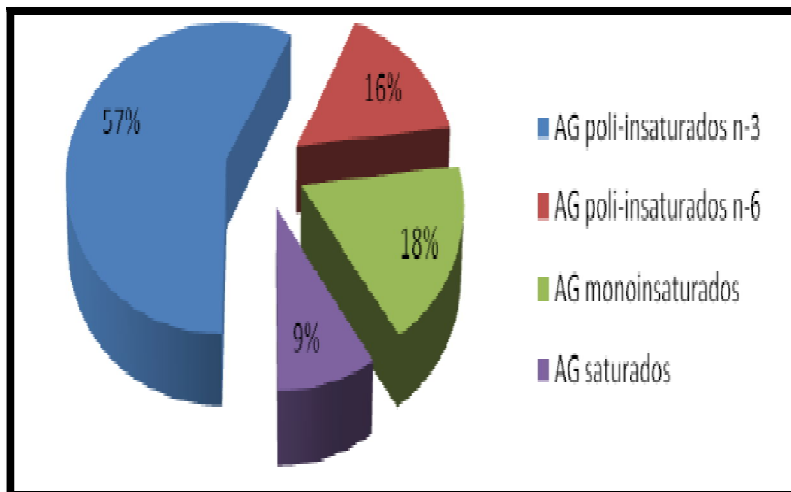


Gráfico 1. Composição de ácidos graxos do óleo da linhaça
Fonte: Morris (2006).

Tais lipídios, associados aos demais compostos presentes na linhaça, fazem desta semente um alimento funcional de alta qualidade nutricional (MORRIS, 2006; TRUCOM, 2006).

2) Proteína: a linhaça é uma boa fonte de proteína vegetal, principalmente dos aminoácidos metionina e cisteína. Tem como aminoácidos limitantes lisina, treonina e tirosina.

Seu valor nutritivo é similar ou até superior a soja, como mostra a Tabela 2, além disso, uma característica das proteínas da linhaça é serem pouco solúveis em água (OOMAH e MAZZA, 1993) e (RODRIGUES *et al.*; 2002).

Tabela 2.Comparação da composição de aminoácidos da linhaça e da soja

Aminoácidos	Linhaça Marrom	Linhaça Dourada	Soja integral Tostada
	g / 100g de proteína		
Alanina	4,4	4,5	1,6
Arginina	9,2	9,4	2,7
Ácido Aspártico	9,3	9,7	4,4
Cistina	1,1	1,1	0,5
Ácido Glutâmico	19,6	19,7	7,1
Glicina	5,8	5,8	1,7
Histidina*	2,2	2,3	1,0
Isoleucina*	4,0	4,0	1,9
Leucina*	5,8	5,9	3,0
Lisina*	4,0	3,9	2,3
Metionina*	1,5	1,4	0,5
Fenilalanina*	4,6	4,7	2,0
Prolina	3,5	3,5	-
Serina	4,5	4,6	1,9
Treonina*	3,6	3,7	1,6
Triptofano*	1,8	-	-
Tirosina	2,3	2,3	1,3
Valina*	4,6	4,7	1,9

Fonte: Oomah e Mazza (1993); Rodrigues *et al.* (2002).

* Aminoácidos essenciais

3) Polissacarídeos: pode ser dividido em lignanas, fibra alimentar e goma ou mucilagem. Em se tratando das lignanas, a linhaça é considerada a sua maior fonte alimentar (CAMPOS, 2007). Lignanas são fitoestrógenos presentes nas paredes celulares dos vegetais e que apresentam, nos humanos, propriedades anticarcinogênicas e antioxidantes. As lignanas encontradas na linhaça - secoisolariciresinol e matairesinol - são convertidas por ação bacteriana no trato gastrointestinal à enterolactona e enterodiol (OOMAH e MAZZA, 2000 e BOMBO, 2006). Por serem semelhantes ao estrogênio, as lignanas também têm sido relacionadas positivamente à menopausa e ao câncer de mama. Em um estudo realizado em Santa Maria-RS, com 30 mulheres, 36,4 % tiveram os sintomas da menopausa aliviados, consumindo 10 g/dia do grão de linhaça (COLPO *et al.*; 2006). Outros valores da composição da linhaça são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3.Composição química da semente de linhaça

Componentes	Semente *	Semente **	Semente ***
Umidade (% b.s)	9,0	6,7	7,0
Cinzas (%)	-	3,7	3,7
Proteína (%)	26,0	14,1	18,3
Lipídio (%)	35,0	32,3	42,2
Fibra alimentar (%)	14,0	33,5	27,3
Carboidratos (g)	-	43,3	28,9
Cálcio (mg)	-	211,0	255,0
Fósforo (mg)	-	615,0	642,0
Ferro (mg)	-	4,7	5,7
Magnésio (mg)	-	347,0	392,0
Potássio (mg)	-	869,0	813,0
Sódio (mg)	-	9,0	30,0

Fonte: *Oomah e Mazza (2000); **NEPA; UNICAMP, 2006. ;***USDA, 2007.

Já a fibra alimentar do grão de linhaça apresenta boa proporção entre fibra solúvel e insolúvel (BOMBO, 2006). A fibra insolúvel aumenta o volume das fezes pela sua própria massa e também pela água que mantém ligado ou adsorvido, sendo benéfica no tratamento da constipação, da síndrome do intestino irritável (TARPILA, WENNBORG e TARPILA, 2005). Por outro lado, sabe-se que as fibras solúveis são em parte fermentadas pelas bactérias do cólon e que desempenham, no organismo, atividades hipoglicemiantes, hipocolesterolêmicas e hipotriglicéridêmicas, além de atuarem na prevenção da obesidade, aumentando o poder de saciedade da refeição e ativando o metabolismo (RUIZ-ROSO, 2001; FILISETTI, 2007; CAMPOS, 2007). Pesquisas demonstram, por exemplo, que mulheres na menopausa que consumiram 40 g/dia de linhaça triturada tiveram um decréscimo médio de 5,3 % na glicose sanguínea (LEMay *et al.*; 2002).

A goma ou mucilagem, por sua vez, é um polissacarídeo heterogêneo, formado por xilose, arabinose, glicose, galactose, ácido galacturônico, ramnose e fucose, que compõe aproximadamente 8% do peso do grão e geralmente é extraída da torta de linhaça (CHEN; XU; WANG, 2006). Suas propriedades reológicas e de interação com a proteína têm sido investigadas com o intuito de usá-la como geleificante e espessante na indústria de alimentos (CHEN, XU e WANG, 2007).

Fazem parte ainda da composição do grão os ácidos fenólicos (antioxidantes, antimicrobianos e anticancerígenos), os flavonóides (inibem a peroxidação lipídica, a agregação plaquetária, a permeabilidade e a fragilidade capilar e a atividade de determinados sistemas enzimáticos, como a lipoxigenase) e o ácido fítico (principal forma de

armazenamento de fosfato das plantas). Embora em pequenas quantidades, essas substâncias também são consideradas importantes devido aos efeitos benéficos à saúde, reforçando as propriedades funcionais da linhaça (OOMAH e MAZZA, 2000).

2.1.4. Linhaça como alimento funcional

Inúmeras são as definições de alimento funcional. Segundo Moraes e Colla (2006), “os alimentos funcionais devem estar na forma de alimento comum, ser consumidos como parte da dieta e produzir benefícios específicos à saúde, tais como a redução do risco de diversas doenças e a manutenção do bem-estar físico e mental”. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamentou os alimentos funcionais por meio das Resoluções 18/99 e 19/99. Entre os pontos abordados, destaca-se que nenhum alimento comercializado possa fazer referência à cura ou à prevenção de doenças, sendo aceitos somente os termos “redução de risco” e “benefícios à saúde” (BRASIL, 1999a; BRASIL, 1999b).

A ação da linhaça como alimento funcional há tempos vem sendo investigada. Contudo, é importante salientar que a alegação de propriedade funcional deve ser embasada cientificamente. E, nesses termos, a linhaça pode ser classificada, como alimento funcional, uma vez que há comprovações científicas de seus benefícios à saúde (ROBERFROID, 2002). Além disso, o grão foi eleito pelo National Cancer Institute (NCI) como uma das seis principais plantas e/ou sementes a serem estudadas, tendo em vista o interesse na proteção ao câncer (OOMAH e MAZZA, 2000).

CINTRA *et al.* (2006) avaliaram os efeitos de dietas ricas em ácidos graxos monoinsaturados (provenientes do amendoim), em ácidos graxos poli-insaturados (compostas por linhaça ou truta) e em ácidos graxos saturados (com pele de galinha) no perfil lipídico de ratos. A dieta contendo linhaça foi considerada a mais eficiente para diminuir o colesterol total e os níveis de triglicerídeos séricos bem como para manter íntegro o parênquima hepático. Além disso, houve maior liberação de lipídios pelas fezes nos animais que receberam a ração rica no grão, assim como menor deposição hepática de gordura se comparado aos outros tratamentos. Os autores atribuíram os resultados ao grande conteúdo de n-3, à presença de lignanas e de fibra solúvel na linhaça.

Vijaimohan *et al.* (2006), por sua vez, observaram que ratos recebendo óleo de linhaça via oral (1 g/kg peso) por 60 dias não apresentaram alterações histológicas no tecido hepático, com reduzida deposição de gordura nos hepatócitos. Já Collins *et al.* (2003) verificaram a diminuição na relação fígado/peso corporal em ratas recém desmamadas alimentadas com

linhaça. Além disso, o ALA reduz o acúmulo hepático de lipídios por estimular a β -oxidação, inibindo a síntese de ácidos graxos e de triglicerídeos (MURASE *et al.*; 2005; CINTRA *et al.*; 2006).

O decréscimo do colesterol plasmático pela administração do óleo de linhaça é relacionado com a diminuição do colesterol livre, do colesterol esterificado, assim como com a menor relação n-6:n-3 (WIESENFELD *et al.*; 2003; CINTRA *et al.*; 2006). Em adição ao efeito hipocolesterolêmico, a linhaça pode atuar diretamente sobre as paredes de vasos e artérias, prevenindo a arteriosclerose. Afinal, o efeito hipocolesterolêmico da linhaça tem importantes implicações terapêuticas em pacientes dislipidêmicos, sendo que estudos em humanos têm mostrado que o consumo de 40 a 50 g/dia reduz o colesterol entre 5 e 9 % (BHATHENA *et al.*; 2003; LUCAS *et al.*; 2004).

As evidências mostradas apontam a necessidade urgente de equilibrar o consumo de ácidos graxos das famílias n-6 e n-3, buscando alternativas para a modificação do perfil lipídico dos alimentos industrializados, reduzindo os riscos à saúde da população. Não basta, no entanto, aumentar o conteúdo de ALA ou outros ácidos graxos n-3 nos alimentos: é necessário garantir que eles se mantenham disponíveis até o momento do consumo.

2.1.5. Derivados da linhaça

O grão de linhaça pode ser consumido *in natura*, inteiro ou moído, e acrescentado diretamente sobre alimentos tais como as frutas, o leite ou o iogurte. Também pode ser utilizados como ingrediente na preparação de bolos, pães, biscoitos, feijão e barras de cereal (VILLARROEL, PINO e HAZBÚN, 2006; BOMBO, 2006). Além dessas alternativas, há ainda produtos derivados da linhaça, como por exemplo, óleo, farelo e goma.

A goma, substância viscosa facilmente extraída do grão, possui boa capacidade de retenção hídrica, podendo ser usada como substituta da goma arábica em diversas preparações (CHEN, XU e WANG, 2006) e como substituta do ovo na alimentação de indivíduos vegetarianos (BOMBO, 2006).

O grão de linhaça tem aproximadamente 40 % do seu peso composto por óleo e sua extração é feita geralmente a frio. Ao contrário da maioria dos óleos vegetais que são boas fontes de n-6 (ácido linoléico), o óleo de linhaça é rico em n-3, entre os quais se destaca o ALA (CHOO, BIRCH e DUFOUR, 2007). O óleo de linhaça via oral também tem sido estudado como forma alternativa do tratamento do olho seco em pacientes portadores da

Síndrome de Sjögren, por diminuir a inflamação da superfície ocular (PINHEIRO JR. *et al.*; 2007).

2.1.6. Tratamento térmico

Um ponto discutido por profissionais e pesquisadores da área de alimentos trata do aquecimento do grão e do óleo de linhaça e de sua relação com a alteração do perfil lipídico, resultante principalmente da oxidação dos ácidos graxos com várias insaturações. A questão em pauta é se as temperaturas elevadas durante o aquecimento ou fritura de produtos contendo linhaça diminuem, mantêm ou aumentam as propriedades funcionais do alimento. Isso porque o ALA e o AL são sensíveis à luz, ao aquecimento e à presença de oxigênio. Os ácidos graxos sofrem termoxidação quando expostos a temperaturas entre 120 °C e 270 °C, razão pela qual a extração do óleo geralmente ocorre a frio. A velocidade de oxidação depende do grau de insaturação do ácido graxo: quanto maior o número de duplas ligações, maior a suscetibilidade à reação. Podem ocorrer mudanças químicas na fração lipídica oriundas do processo oxidativo, com a produção de substâncias indesejáveis (tais como peróxidos, radicais livres e mudanças na configuração cis-trans), assim como reações com outros constituintes dos alimentos. Na tentativa de se manter estável o teor de ácidos graxos poli-insaturados, os processos envolvendo temperatura, luz e oxigênio devem ser minimizados o quanto for possível (WONG, 1995; ZHENG *et al.*; 2005; VARLET *et al.*; 2007).

Uma característica importante e ainda controversa do grão de linhaça é a estabilidade ao longo do tempo. Aguiar *et al.* (2007) avaliaram o comportamento da porção lipídica na linhaça moída estocada à temperatura ambiente e sob refrigeração, nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias, não havendo formação de peróxidos ou alteração significativa nas concentrações de ALA e AL. Já Cämmerer e Kroh (2009), avaliando a influência da torrefação em grãos de linhaça e em amendoim, concluíram que as altas temperaturas favorecem o início dos processos de rancificação na linhaça.

2.2. PRINCÍPIOS DE SECAGEM

A secagem é uma operação presente em praticamente todos os setores industriais, desde o agrícola até o farmacêutico. É uma operação unitária das mais antigas e mais comuns em engenharia química.

A secagem demanda existência de gradientes de pressões parciais de vapor de água entre as sementes e o ar de secagem. De acordo com as propriedades higroscópicas, o fluxo de vapor de água ocorre no sentido da maior para menor pressão parcial de vapor; assim, o aquecimento do ar de secagem determina a redução da umidade relativa e o consequente aumento do potencial de retenção de água. A secagem de sementes, mediante convecção forçada do ar aquecido, estabelece dois processos que ocorrem simultaneamente: transferência da água superficial das sementes para o ar e o movimento de água do interior para a superfície das sementes, decorrente do gradiente hídrico entre essas duas regiões (VILLELA, 1991; MORAES, 2000).

A secagem também pode ser entendida como um processo simultâneo de transferência de calor do ar para as sementes e de massa (água) das sementes para o ar. Assim, em função da necessidade de energia térmica para a evaporação da água, ocorre um resfriamento do ar de secagem pela perda de calor sensível. No entanto, o balanço energético é nulo porque o ar recupera, na forma de calor sensível. Desse modo, a secagem é considerada um processo isoentalpico, em que ocorre redução da temperatura do ponto de orvalho; por outro lado a entalpia e a temperatura do bulbo úmido permanecem praticamente constantes (VILLELA e SILVA, 1992; CAVARIANI, 1996).

Os processos de secagem, no início de sua utilização, tinham como único objetivo a preservação do alimento por longos períodos de tempo, de tal forma que o alimento permanecia disponível durante períodos de produção limitada ou inexistente. Atualmente, secam-se os alimentos basicamente pelo mesmo motivo: manter disponíveis diversos produtos para que estes possam ser consumidos a qualquer momento. Existem, entretanto, outras razões para a utilização da secagem de alimentos; quando se remove a água do interior do produto, como consequência, redução no seu peso e, até mesmo, na sua densidade, diminuindo os custos com armazenamento e transporte.

Segundo Cassini (2004), os principais objetivos do processo de secagem são:

- **Aumento de vida de prateleira:** um produto alimentício seco torna-se menos susceptível aos danos causados pelo crescimento de bactérias, fungos e insetos. A atividade da maioria dos microrganismos é inibida – e reduzem-se as reações oxidativas e enzimáticas indesejáveis – em um meio cuja umidade relativa de equilíbrio encontra-se abaixo de 70 %;

- **Facilidade de manuseio:** durante a secagem ocorre diminuição da massa e, em alguns casos, no volume do sólido, o que torna os processos de embalagem, manuseio e transportes muito mais simples e baratos; além disso, o transporte do produto seco pode ser feito por meio de equipamentos simples, tais como roscas transportadoras, elevadores de canecos, tubos e esteiras. Desta forma, a força gravitacional para o transporte do produto pode ser usada em maior escala dentro da indústria;
- **Preparação para processos subsequentes:** alguns produtos são secos, a fim de aperfeiçoarem e se adequarem às etapas subsequentes do processo, tais como moagem (um produto seco demanda muito menos energia para ser moído do que um produto úmido), mistura (um produto seco mistura-se muito mais uniformemente com outros produtos do que um produto úmido) e separação (um produto úmido se adere mais facilmente a outros produtos, sendo de mais difícil separação); além disso, a secagem permite a obtenção do produto no formato desejado ou requisitado para os processos subsequentes;
- **Sanitização:** a secagem já pode ser considerada sinônimo de sanitização de alimentos, pois insetos e outros microrganismos são destruídos durante a aplicação do calor e a difusão da umidade.

2.2.1. Métodos de Secagem

Os secadores podem ser classificados de diversas maneiras:

— Segundo o método de aquecimento

Por esta classificação, os secadores podem ser divididos em secadores por convecção, por condução, por radiação, secadores dielétricos ou, ainda, uma combinação destes tipos (BAKER, 1997).

A convecção também conhecida como secagem direta é possivelmente o método mais comum de secagem de produtos particulados, laminados ou sólidos pastosos. Nestes equipamentos, o calor é fornecido por ar ou gás aquecido, escoando sobre a superfície do sólido e a umidade evaporada é arrastada pelo meio. Os gases mais comumente utilizados em processos convectivos são o ar (mais comum), gases inertes, gases de combustão direta e vapor superaquecido (MUJUMDAR, 1995).

Os secadores que utilizam a condução como método de aquecimento podem ser considerados mais simples tanto em relação aos equipamentos podem ser considerados mais simples tanto em relação aos equipamentos necessários quanto aos conceitos envolvidos. Estes secadores, também conhecidos como secadores indiretos, são mais indicados para a secagem de produtos muito finos ou excessivamente úmidos. O calor para a evaporação é fornecido através do contato do produto com superfícies aquecidas (estáticas ou não) e do contato direto de partículas quentes com partículas frias e a umidade evaporada é arrastada através de uma operação sob vácuo ou através de uma corrente de ar destinada apenas para este fim (COOK e DUMONT, 1991).

Os secadores por convecção promovem um aquecimento mais eficiente e mais homogêneo do que os secadores por condução; entretanto, uma vez que a perda de entalpia no primeiro tipo é muito grande, sua eficiência térmica tende a ser menor do que no segundo (BARBOSA CÁNOVAS e VEGA MERCADO, 1996).

— Pressão de operação

Quanto à pressão de operação, os equipamentos de secagem podem ser classificados em à vácuo ou sob pressão atmosférica, sendo que a grande maioria dos secadores são operações bem próximas da pressão atmosférica. Isso ocorre, pois a utilização de vácuo é cara e recomendada somente quando o produto deve ser seco sob baixas temperaturas, na ausência de oxigênio ou, ainda, se possui aromas ou nutrientes que possam ser degradados durante a secagem a pressão atmosférica (BAKER, 1997).

A liofilização é um caso especial de secagem sob vácuo e temperatura abaixo do ponto triplo da água. Neste processo, a água (previamente congelada) sublima direto para vapor d'água e, apesar do calor necessário para a sublimação ser bem inferior ao necessário para a evaporação, a necessidade de vácuo eleva o custo do processo. A liofilização do café, por exemplo, custa de duas a três vezes mais do que o processo que utiliza a *spray dryer*; no entanto, a qualidade do produto obtido através da liofilização é muito superior (MUJUMDAR, 1995).

— Modo de operação

Os secadores também podem ser classificados em contínuos e em batelada, segundo seu modo de operação. Estes últimos são preferidos para produções em pequena escala,

longos tempos de residência e quando se necessita garantir a qualidade no interior do secador. Assim como existem secadores que podem ser operados em ambos os modos, alguns tipos, tais como o *spray dryer* e o secador pneumático só podem ser operados continuamente (BAKER, 1997).

Os secadores podem, ainda, ser classificados de acordo com a temperatura do produto durante a secagem (alta ou baixa, acima ou abaixo do ponto de ebulição da água) e o método de manuseio do produto no interior do secador (estático, agitado, disperso, fluidizado, convergido, caindo por gravidade). Além disso, diversas outras subclassificações para cada categoria são possíveis.

2.2.2. Secador de Leito Fixo

Ao projetar um equipamento de secagem, deve-se levar em conta uma série de problemas nas áreas da mecânica dos fluidos, da química das superfícies e da estrutura dos sólidos, além dos problemas de velocidade de transferência envolvido na umidificação. Em muitos casos, o projeto perfeitamente cotado do secador é impossível, pois estes fenômenos físico-químicos são muito complicados e ainda imperfeitamente compreendidos (FOUST *et al.*; 1982).

Um dos equipamentos mais comuns de secagem. Seu modo de operação consiste no aquecimento do ar, durante sua entrada no equipamento, através de trocadores de calor ou por contato direto com gases de combustão e passagem do ar aquecido sobre e através do alimento que se encontra acondicionado em uma ou mais bandejas perfuradas. A água é removida da superfície do alimento e arrastada para fora do secador em uma única operação.

Uma das vantagens deste tipo de secador é o baixo índice de choques que o produto sofre, já que não existe movimentação do mesmo no interior do secador. Entre suas desvantagens, pode-se citar a grande necessidade de manipulação, resultando em riscos de contaminação e em elevado custo de mão-de-obra, além da dificuldade de obtenção de uma secagem uniforme por todo o leito. Apesar disto, é largamente utilizado na produção de biscoitos, frutas secas, fatias de vegetais e rações. Além disso, este é o equipamento mais recorrente em operações de pequena escala e plantas-pilotos.

O secador de leito fixo tem sido a técnica utilizada para diversas espécies de sementes, isto ocorre por esta técnica ser considerada a base para compreensão dos fenômenos fundamentais que permeiam os estudos em todos os outros leitos móveis particulados. O leito fixo apresenta a vantagem de minimizar os impactos mecânicos sobre as sementes, uma vez que estas não se movimentam através do leito, assim, espera-se que a qualidade das sementes se mais bem preservados.

2.2.3. Secador de leito fluidizado

Segundo Kunii e Levenspiel (1991), a fluidização é a operação pela qual os sólidos finos se comportam em um estado "quase líquido" através do contato com o gás ou com o líquido.

A maior parte dos produtos sólidos que possuem aplicação industrial deve sofrer um processo de secagem para ser possível sua utilização; devido a este fato, torna-se necessária à existência de uma grande variedade de secadores com o objetivo principal de considerar as características de cada material (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

Este método consiste na secagem de produtos particulados (ou de baixa densidade) através da passagem do ar através do leito de produto. Uma vez que o contato entre o ar e as partículas é bastante íntimo, este método apresenta altas taxas de secagem. O emprego deste equipamento, entretanto, restringe-se a alimentos cujas partículas tenham entre 10 μm a 10 mm (nos casos de leito fluidizado circulante), sejam praticamente esféricas, de estreita distribuição de tamanhos e que não formem grumos. Além disso, as partículas devem suportar a agitação e movimentações causadas pela fluidização sem degradar-se.

Segundo Vanecek, Markvart e Drbohlár (1966) a secagem em leito fluidizado apresenta vantagens, como também algumas desvantagens em seu uso que podem ser sumarizadas em:

Vantagens

- Alta intensidade de secagem: a taxa de secagem removida é muito alta;
- Alta eficiência térmica: é atingida quando o conteúdo de umidade é alto e a temperatura de secagem não é excessiva;
- O tempo de residência do material no secador pode ser escolhido arbitrariamente;
- O tempo de secagem geralmente é menor;
- Sua operação e manutenção são relativamente simples;
- O processo pode ser automatizado sem dificuldades;
- Ocupa pouco espaço por ser compacto.

Desvantagens

- Alta queda de pressão: para o secador e o ciclone, a queda de pressão pode atingir a seguinte faixa, 300 a 500 mmH_2O ; em condições favoráveis o consumo de energia no leito fluidizado é menor que em outro secador, e então a alta queda de pressão tem menor importância possibilitando o uso de leito fluidizado;
- Parte do produto é obtida na forma de partículas muito finas, tendo aproximadamente mesmo conteúdo de umidade das partículas maiores;

- O tempo de residência individual das partículas varia consideravelmente, em função do diâmetro, para o leito fluidizado de estágios simples.

Os materiais adequados para serem utilizados em um secador de leito fluido devem estar de acordo com os seguintes critérios (HOVMAD, 1995):

- A dimensão da partícula deve estar entre 20 μm e 10 mm para evitar os canais preferenciais e o *slugging*. As partículas muito finas tendem a se aglomerar devido às forças coesivas que estão relacionadas com grandes áreas superficiais, e normalmente apresentam uma fluidização sem qualidade;
- A distribuição do tamanho das partículas deve ser limitada, e de forma regular, para existir a fluidização efetiva e para não ocorrer arraste excessivo dos finos.

2.2.4. Danos térmicos

Durante o processo de secagem, as sementes sofrem mudanças físicas, provocadas por gradientes de temperatura e umidade, que ocasionam expansão, contração e alterações na densidade e porosidade. O processo de secagem não aumenta o percentual de sementes quebradas, mas pode provocar fissuras internas ou superficiais, tornando as sementes mais suscetíveis à quebra durante o beneficiamento (VILLELA, 1991).

Segundo Cavariani (1996), a causa primária do dano produzido por altas temperaturas em tecidos vegetais é a desintegração das membranas celulares, possivelmente, por alterações nos lipídios que as constituem. Também é aceita a teoria de que a temperatura excessivamente alta pode provocar, entre outras alterações, a desnaturação de proteínas. Os danos fisiológicos provocados pela secagem podem se refletir em alterações nos sistemas subcelulares, incluindo cromossomas e mitocôndrias, na redução do número de grãos de amido no eixo embrionário, em aumentos de lixiviação de eletrólitos e açúcares e de produção de pigmentos carotenóides, redução de permeabilidade de membranas celulares e taxa respiratória.

A sensibilidade fisiológica ao dano térmico é função da espécie, genótipo, teor de água, temperatura, tempo de exposição e velocidade de secagem. Estes danos podem gerar fissuras, capazes de tornar as sementes facilmente quebradiças nas operações de beneficiamento, além de interferir nos mecanismos de trocas hídricas e gasosas e aumentar a predisposição ao ataque de insetos e microrganismos (SOAVE e MORAES, 1987; MOTTA, 1997).

A avaliação do dano térmico pode ser verificada através da análise de germinação, pela presença de plântulas anormais, redução na porcentagem e velocidade de germinação, pela análise de fissuras internas (HARRINGTON, 1972; NELLIST e HUGHES, 1973). Os

danos térmicos podem não manifestar efeitos imediatos na germinação, contudo, após um período de armazenamento, o vigor das sementes pode sofrer reduções consideráveis (POPINIGIS, 1985).

2.2.5. Secagem de sementes com capa protetora

Para sementes constituídas por capa protetora, como as sementes de linhaça, as características são bem distintas de outras sementes. São formadas por um sistema composto, constituído por núcleo, onde estão contidas as substâncias benéficas à saúde. Este é revestido por uma casca, considerada uma barreira física que impõe resistências ao transporte de calor e massa na secagem, envolvendo diferentes mecanismos. Trata-se de uma mistura heterogênea, que se aproxima da geometria cilíndrica ou esférica, dependendo do tipo de semente a ser considerada (FREIRE e FERREIRA, 2009).

No caso de secagem via convecção forçada, quando o fluido de secagem com temperatura, velocidade e umidade, entra em contato com a partícula, certa quantidade de calor é transferida para o material, via convecção. Em seguida, uma quantidade de massa é perdida por esta partícula e transportada pelo próprio fluido de secagem.

No processo de secagem, fenômenos simultâneos de transferência de calor e massa entre as fases sólido e fluido são observados. Além disto, a presença das barreiras físicas nas sementes que apresentam capa protetora faz com que diferentes mecanismos sejam constatados durante o processo de secagem. Estas barreiras conferem ao material uma resistência ao transporte de massa e, assim, o processo torna-se demorado e oneroso. Por outro lado estas capas têm com função proteger as sementes contra diversos aspectos externos.

De acordo com Barrozo (1995) e Brooker (1992), no processo de secagem destas partículas, diferentes coeficientes de transferências de calor e massa são observados, podendo causar uma secagem não uniforme e por consequência reduzir a qualidade do produto em vários aspectos, tais como: a estabilidade dos principais nutrientes, desnaturação de proteínas e estabilidade do óleo, além da qualidade fisiológica. Estes aspectos estão relacionados com as condições operacionais utilizadas durante o processo que por sua vez estão diretamente ligadas, principalmente, à temperatura do ar de secagem.

Aspectos externos, como formação de rachaduras e fissuras internas no material também devem ser levados em consideração, bem como as diferentes composições da mistura, as quais permitem considerar este material como uma mistura heterogênea. Estas

ocorrências por sua vez, são conseqüências do processo de encolhimento sofrido pelo material durante a secagem. De maneira geral, para materiais biológicos, o encolhimento está associado com a diminuição da pressão que o líquido exerce contra a parede celular. Se não fosse pelos efeitos colaterais, anteriormente citados, o fenômeno de encolhimento da partícula não apresentaria muitos problemas ao produto (FUMAGALLI, 2003).

Para as sementes que apresentam capas protetoras a ocorrência da formação de fissuras faz com que as sementes fiquem vulneráveis às ações de insetos ou até mesmo de microrganismos, prejudicando a qualidade dos mesmos, uma vez que sua proteção, ou seja, a capa protetora perde a função. Além disto, possíveis danos as qualidades fisiológicas devem também ser considerados, visto que o encolhimento pode atingir o embrião e prejudicar a formação de uma nova plântula, inviabilizando desta forma a utilização das sementes para fins agrícolas.

2.2.6. Cinética de secagem

Segundo Geankoplis (1983), na secagem de um sólido mediante um gás, fixadas temperaturas e umidade, manifesta-se sempre um determinado tipo de comportamento do produto.

Imediatamente após o contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido ajusta-se até atingir um regime permanente. Supõe-se que a temperatura e a umidade do ar sobre a superfície de secagem mantêm-se constante durante todo o ciclo da mesma e que todo o calor necessário é transferido ao produto por convecção. Se a troca de conteúdo de umidade do produto registra-se continuamente durante todo o processo de secagem, os dados podem ser representados em forma de curvas. O estudo dessas curvas mostra que o ciclo da secagem é constituído por diversas etapas (FELLOWS, 1994; EARLE, 1988).

Com os valores do decréscimo da massa do sólido úmido com o tempo, durante o processo em condições constantes, os teores de umidade do material em base seca e úmida e a taxa de secagem em base seca, podem ser estimados pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respectivamente.

$$X_{bs} = \left(\frac{m(t) - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \quad (2.1)$$

$$X_{bu} = \left(\frac{m(t) - m_{ss}}{m(t)} \right) \quad (2.2)$$

$$w = - \frac{m_{ss}}{A} \frac{dx}{dt} \quad (2.3)$$

Onde:

$m(t)$ - é a variação da massa de sólidos durante o processo;

m_{ss} - é a massa de sólidos secos, obtidos posteriormente por método direto de análise;

X_{bs} - é o teor de umidade em base seca;

X_{bu} - é o teor de umidade em base úmida;

A - representa a área superficial do produto exposta à secagem;

W - corresponde à taxa ou velocidade de secagem.

Os períodos de secagem de um determinado material podem ocorrer em dois ou mais períodos distintos. Para materiais com umidade elevada, há um período em que a secagem ocorre em taxa constante. Este é observado em condições onde a resistência externa de remoção de vapor de água na superfície é predominante. Em seguida, um ou mais períodos são constatado, em que a taxa de secagem decresce continuamente. Estes períodos são separados por uma umidade do sólido, denominada de umidade crítica (FREIRE e FERREIRA, 2009).

2.2.7. Curvas típicas de secagem

Os produtos são muito diferentes entre si, devido a sua composição, estrutura, e suas dimensões. As condições de secagem são muito diversas, de acordo com as propriedades do ar de secagem e a forma como se faz o contato ar-produto: por exemplo, secagem com ar quente na superfície de um leito de partículas é um caso, ou outro caso é a suspensão de uma partícula em um fluxo de ar.

Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor d'água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de matéria (massa) para o ar. Esta

última se faz na forma de vapor de água. Uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água.

A evolução destas transferências simultâneas de calor e de massa no decorrer da operação de secagem faz com que esta seja dividida esquematicamente em três períodos descritos a seguir:

No Gráfico 2, são mostradas as curvas de evolução do teor de água do produto (X), temperatura (T) e da velocidade de secagem (dX/dt), também chamada de taxa de secagem, ao longo do tempo, para um experimento utilizando ar de propriedades constantes.

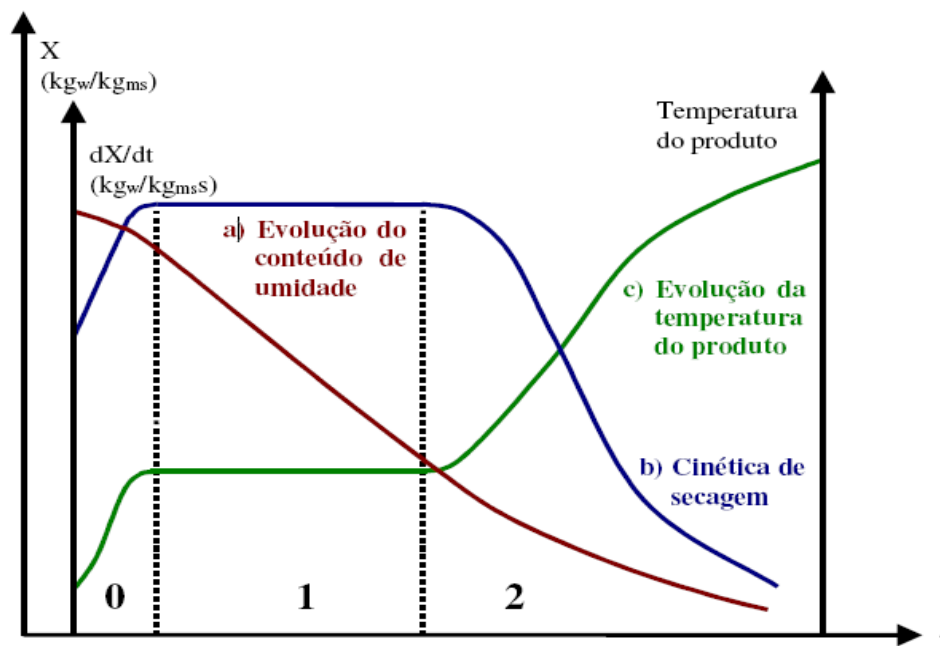


Gráfico 2. Curvas de evolução do teor de água do produto (X), de sua temperatura (T) e da velocidade de secagem (dX/dt)

Fonte: Park *et al.* (2007)

A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem (conteúdo de umidade do produto, $X = X_{bs}$, em relação à evolução do tempo de secagem t), isto é, é a curva obtida pesando o produto durante a secagem numa determinada condição de secagem.

A curva (b) representa a velocidade (taxa) de secagem do produto (variação do conteúdo de umidade do produto por tempo, dX/dt em relação à evolução do tempo t), isto é, é a curva obtida diferenciando a curva (a).

A curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem (variação da temperatura do produto, T em relação à evolução do tempo t), isto é, é a curva obtida medindo a temperatura do produto durante a secagem.

Descrevendo os três períodos de secagem têm:

Período de secagem 0

É o período que antecede o regime operacional ou também chamado de indução. No começo, o produto é geralmente mais frio do que ar, a pressão parcial de vapor da água na superfície do produto é fraca e, por conseqüência, a transferência de massa e a velocidade de secagem também são fracas. O calor chegando em excesso acarreta uma elevação da temperatura do produto ocorrendo um aumento de pressão e da velocidade de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior àquela do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. A duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem.

Período de secagem 1

Consiste no período de velocidade (taxa) constante de secagem. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande. A água evapora-se como água livre. A pressão de vapor de água na superfície é constante e é igual à pressão de vapor de água pura à temperatura do produto. A temperatura do produto, por sua vez, é também constante e é igual à temperatura de bulbo úmido, característica do fato de que as transferências de calor e de massa se compensam exatamente. A velocidade de secagem é, por conseguinte, constante. Este período continua enquanto a migração de água do interior até a superfície dos produtos seja suficiente para acompanhar a perda por evaporação de água na superfície. É bom ressaltar que para os materiais biológicos é difícil a existência deste período, pois as condições operacionais de secagem são tais que, as resistências de transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação da superfície ao ambiente seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material.

Período de secagem 2

Consiste no período de velocidade (taxa) decrescente de secagem. Desde o momento em que a água começa a ser deficiente na superfície, a velocidade de secagem diminui. Apesar de alguns autores definirem o valor de teor de água do produto no ponto de transição entre os períodos 1 e 2 como sendo o teor de água crítico (X_{cr}), seria conveniente denominar este ponto como o ponto de inflexão de taxa constante à taxa decrescente de secagem, pois este ponto, longe de ser uma propriedade física do material, é um ponto que depende inclusive

das condições operacionais de secagem. Durante este período, a troca de calor não é mais compensada, consequentemente, a temperatura do produto aumenta e tende assintoticamente à temperatura do ar. Durante todo este período o fator limitante é a migração interna de água. Esta redução da taxa (ou velocidade) de secagem é às vezes interpretada como uma diminuição da superfície molhada no período 2, mas a interpretação mais freqüente é pelo abaixamento da pressão parcial de vapor de água na superfície. No final deste período o produto estará em equilíbrio com o ar ($X = X_{eq}$) e a velocidade de secagem é nula.

Os modelos de cálculo da cinética de secagem são aplicados de modo diferente, dependendo do período considerado. Na literatura vários modelos foram propostos para analisar a secagem de produtos higroscópicos: teóricos, semi-empíricos e empíricos.

Segundo Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1974), os métodos teóricos normalmente consideram as condições externas, como também os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos. Dependendo do material que se está secando, a umidade pode movimentar-se no seu interior por diferentes mecanismos. Em produtos capilares porosos, tais como os produtos agrícolas, são citados os possíveis mecanismos de transporte de umidade:

- movimento do líquido em razão das diferentes concentrações de umidade (difusão de líquido);
- movimento do líquido devido a forças superficiais (difusão capilar);
- movimento de líquido em razão da difusão de umidade nas superfícies dos poros (difusão na superfície);
- movimento de líquido em razão da diferença de pressão total (fluxo hidrodinâmico);
- movimento de vapor em razão ao gradiente de pressão parcial de vapor (difusão de vapor);
- movimento de vapor em razão da diferença de temperatura (difusão térmica).

A teoria da difusão líquida tem sido amplamente empregada na área de secagem. E, embora existam algumas suposições a serem consideradas para sua aplicação, redução do volume desprezada, não existência do efeito de capilaridade, entrada instantânea dos corpos em equilíbrio térmico com o ar e os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro, essas são admitidas como desprezíveis. Entretanto, devido a limitações de ordem prática, quando a difusão líquida é utilizada para produtos biológicos, essas suposições são normalmente consideradas satisfatórias (AFONSO Jr., 2001).

Em muitos casos de secagem de produtos alimentícios não se observa o período de taxa constante de perda de água porque, ao iniciar a secagem, esses produtos geralmente já se encontram no período de razão decrescente. Os modelos matemáticos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido consideram, geralmente, como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, Equação 2.4, que expressa que o fluxo de massa por

unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. A velocidade com que a unidade se desloca pode ser expressa por (PARK *et al.*; 2002; ROMERO-PEÑA e KIECKBUSCH, 2003):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial L} \left(D \frac{\partial X}{\partial L} \right) \quad (2.4)$$

Em que

X = teor de umidade (decimal, b.s);

D = coeficiente de difusão da fase líquida ao movimento (m²/s);

t = tempo (s);

L = distância em relação a um ponto de referência do corpo (m).

O coeficiente de difusão (D) é uma difusividade efetiva, que engloba os efeitos de todos os fenômenos podendo intervir sobre a migração da água, e seu valor é sempre obtido pelo ajuste das curvas experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão do seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), não é intrínseca ao material, e convencionou-se chamá-la de difusividade efetiva (LEWIS, 1921; SHERWOOD, 1929). É usual considerar-se o valor do coeficiente de difusão constante ou linearmente dependente da temperatura, podendo essa relação ser expressa por meio do modelo de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (2.5)$$

Em que

D₀= constante (m²/s);

E = energia de ativação (J/mol);

R = constante iniversal dos gases (8,314 J/mol.K);

T = temperatura absoluta (K).

Alguns estudos propõem a determinação do coeficiente de difusão para produtos agrícolas, levando em consideração, além da temperatura, o teor de umidade do produto. Segundo Brooker *et al.*(1992), a variação da umidade com o tempo de secagem para materiais homogêneos com coeficiente de difusão constante é representada pela Equação 2.6.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{c}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right] \quad (2.6)$$

Em que

c = igual a 0 para corpos planos, 1 para corpos cilíndricos e 2 para corpos esféricos;
 r = distância radial ou espessura (m).

Para diferentes formas geométricas, têm sido utilizadas várias soluções para descrever o processo de secagem de produtos agrícolas, nas quais são consideradas as seguintes condições de contorno:

$$X(r,0) = X_i$$

$$X(R,t) = X_e$$

Em que

X_i = teor de umidade inicial (decimal, b.s);

R = distância radial até a superfície (m);

X_e = teor de umidade de equilíbrio (decimal, b.s).

Brooker, Bakker-Arkema e Hall (1974), descrevem grande número de soluções da equação de difusão para condições iniciais e de contorno variadas. Tais soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples (corpos semi-infinitos, placas, cilindros e esferas) e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água.

Forma retangular:

$$Xr = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4} \left(\frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

Em que: Xr = razão de umidade do produto (adimensional);

S = Área da superfície do produto (m^2);

V = volume do produto (m^3);

n = números de termos.

Forma cilíndrica:

$$Xr = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp \left[\frac{-\lambda_n^2 D_{eff} t}{4} \left(\frac{2}{R} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

Em que: λ_n = raízes da equação de Bessel de ordem zero.

Forma esférica:

$$Xr = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D_{eff} t}{9} \left(\frac{3}{R} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

Em que: R = raio da esfera

n = números de termos

2.3. FUNDAMENTOS DA FLUIDIZAÇÃO

A técnica do leito fluidizado consiste em alimentar o leito com um fluido, através de uma distribuição de ar na base da coluna onde se deposita o leito de partículas para mantê-la em suspensão (FREIRE e SILVEIRA, 1996). A perfuração do distribuidor de ar de um leito fluidizado pode ser estabelecida seguindo diferentes princípios e tem como objetivo garantir a distribuição uniforme e homogênea de ar no interior do leito de partículas (PERRY e GREEN, 1999). De acordo com Teunou e Poncelet (2002) o leito fluidizado ainda é uma unidade de operação muito complexa, principalmente porque a trajetória das partículas não é previsível, mas este tem encontrado aplicações devido as suas propriedades particulares e comportamentos diferentes que o processo possui: queda de pressão limitada; homogeneidade de temperatura; rápida transferência de massa e calor; fácil controle de vazão e cinética de reação. Para estes autores a velocidade do ar fluidizante define o estado da fluidização e a principal é a velocidade de mínima fluidização (U_{mf}).

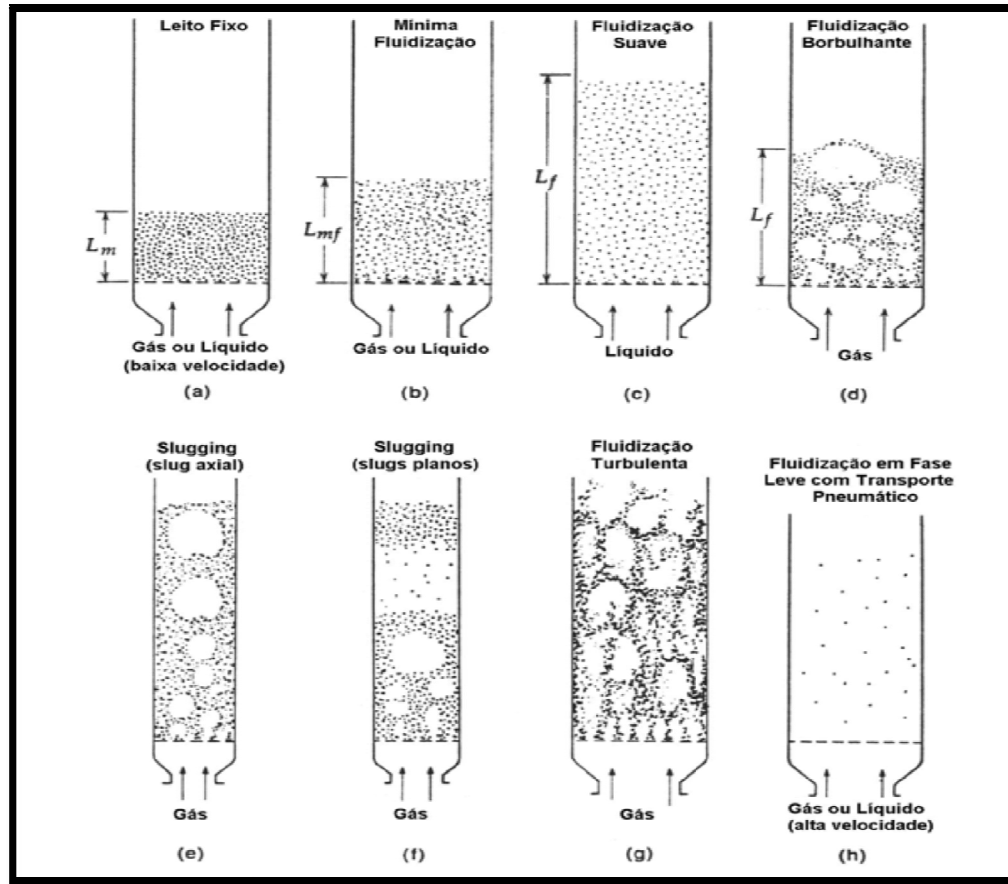
O estudo da fluidização envolve a avaliação de parâmetros fluidodinâmicos como velocidade e porosidade de mínima fluidização. Tais parâmetros são obtidos a partir de curvas de queda de pressão do leito em função da velocidade superficial do fluido. A tecnologia de fluidização é largamente aplicada nas indústrias químicas, petroquímicas, bioquímicas, metalúrgicas, farmacêuticas e de alimentos.

2.3.1. Regimes de Fluidização

O Desenho 2 apresenta o comportamento do sistema fluido-sólido sob diversos regimes, conforme descrição de Kunii e Levenspiel (1991):

- **Leito fixo** – Com velocidade do gás entre zero e a mínima de fluidização. Nesta fase as partículas estão imóveis e o fluido escoar entre os interstícios.

- **Fluidização particulada ou suave** – Com a velocidade do gás entre a mínima de fluidização e a mínima para iniciar o regime de bolhas. O leito se expande de maneira progressiva, a superfície superior é bem definida, há pouca agregação de partículas e flutuação de pressão pequena.
- **Fluidização borbulhante** – Com a velocidade do gás acima da velocidade de mínima fluidização, várias bolhas são formadas próximas ao distribuidor e sobem para a superfície do leito.
- **Fluidização pistonada ou *slugging*** – Com velocidade do gás entre a mínima para fluidização pistonada e a mínima para o regime turbulento. As bolhas formadas ocupam grande parte da coluna e a superfície superior sobe e sofre colapsos com frequência resultando em flutuações de pressão. Quando o leito é formado por partículas finas, estas deslizam sobre os contornos das bolhas maiores de gás até expandirem-se pelo leito. Esse comportamento é conhecido como *slugging*, e no caso de partículas grandes e pesadas, a porção do leito acima das bolhas é empurrada para cima, como um pistão. A presença de *sluggings* é especialmente encontrada em leitos longos e estreitos.
- **Fluidização turbulenta** – Com velocidade do gás entre a mínima para a fluidização turbulenta e a velocidade terminal das partículas. São observadas regiões de vazios e movimentos desordenados de partículas com formação de bolhas instáveis, a superfície é indefinida e pequenas flutuações de pressão são observadas.
- **Fluidização rápida** – Com velocidade do gás acima da velocidade terminal das partículas. A superfície não é definida, as partículas são transportadas para fora pelo topo da coluna e podem ser capturadas por um ciclone e recirculadas próximo ao fundo da coluna.
- **Transporte** – A velocidade do fluido é superior à da fluidização. Não há praticamente partículas descendentes próximas a superfície do distribuidor. As partículas são arrastadas do leito.



Desenho 2. Regimes de fluidização.
Fonte: Kunii e Levenspiel (1991)

2.3.2. Fluidodinâmica de leito fluidizado

Para o estudo e caracterização de um determinado tipo de leito, seja: fixo, fluidizado, jorrado, pneumático, vibrado ou vidro-fluidizado é necessário ter a curva característica conforme mostrado o Gráfico 3. Esta curva trata da variação da queda de pressão no leito em relação à velocidade ou vazão com que o fluido percola o leito.

As principais características da fluidodinâmica do leito fluidizado são: velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), a queda da pressão na velocidade mínima de fluidização e a porosidade média do leito .

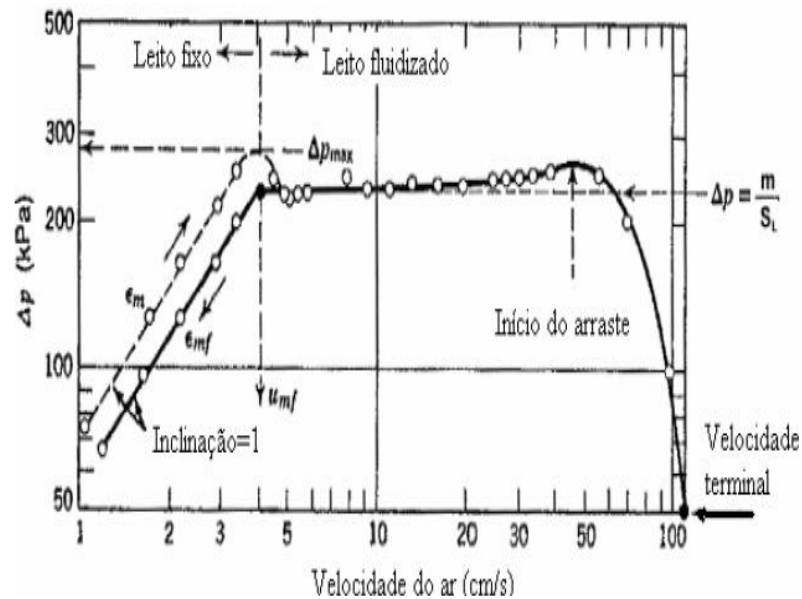


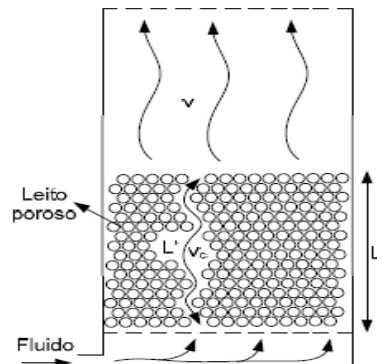
Gráfico 3. Curva típica de fluidização.

Fonte: Kunii e Levenspiel (1991)

2.3.3. Porosidade de mínima fluidização

A porosidade de mínima fluidização (ϵ_{mf}) é a porosidade do leito em condições de mínima fluidização, correspondendo assim à velocidade de fluido a partir da qual tem início a fluidização. A porosidade de mínima fluidização é uma medida do grau de expansão alcançado pelo leito de partículas nas condições de mínima fluidização (Desenho 3) sendo calculada pela Equação 2.10.

$$\epsilon = \frac{V_{to} - V_s}{V_{to}} = 1 - \frac{m_s}{\rho_s AH} \quad (2.10)$$



Desenho 3. Porosidade do leito em condições de mínima fluidização

Fonte: <http://www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/Aula18-EscMeiosPorosos.ppt>.

A porosidade do sólido maciço é zero. Depois de fragmento, o leito passa a ter uma porosidade que depende da granulometria e da forma das partículas. O leito estático apresenta porosidade que representamos por ε . Quando a fluidização tem início, o valor da porosidade do leito recém formado é denominado porosidade mínima ε_{mf} . À medida que o leito expande, a porosidade vai aumentando. Quando o arraste das partículas sólidas for total a porosidade torna-se igual a um.

A porosidade mínima ε_{mf} depende da forma e tamanho das partículas (granulometria) e geralmente diminui com aumento do diâmetro das mesmas.

Experimentalmente, determina-se a porosidade de um leito fluidizado pela Equação 2.11:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\Delta P}{g(\rho_s - \rho_g)H} \quad (2.11)$$

No ponto de mínima fluidização, tem-se a mesma Equação 2.12:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P_{mf}}{g(\rho_s - \rho_g)H_{mf}} \quad (2.12)$$

Como após o ponto de mínima fluidização, $\Delta P = \Delta P_{mf}$, a partir das Equações 2.11 e 2.12 têm-se, em qualquer ponto a Equação 2.13:

$$H(1 - \varepsilon) = H_{mf}(1 - \varepsilon_{mf}) \quad (2.13)$$

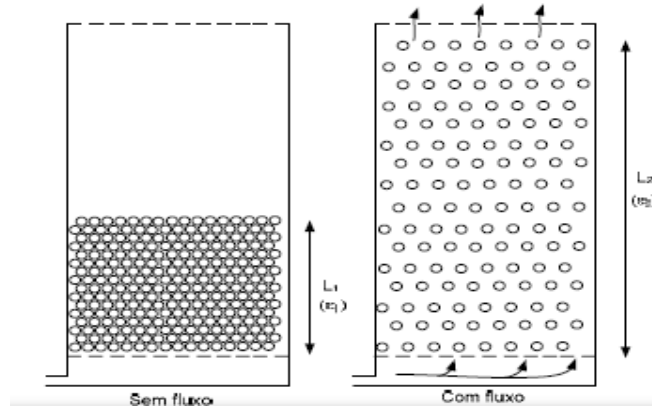
Uma equação empírica usada para estimativa da porosidade de mínima fluidização em função do diâmetro do material em micros é dado pela Equação 2.14 (McCABE, SMITH, e HARRIOTT, 1993).

$$\varepsilon_{mf} = 1 - 0,356(\log d_p - 1) \quad (2.14)$$

2.3.4. Expansão do leito

A expansão do leito refere-se à variação da altura dos sólidos em relação à altura de mínima fluidização, fornecendo a porcentagem de aumento da altura do leito de partículas, conforme a Desenho 4 e o calculo da expansão do leito é dado pela Equação 2.15.

$$E(\%) = \frac{L - L_{mf}}{L_{mf}} \cdot 100 \quad (2.15)$$



Desenho 4. Expansão no leito fluidizado

Fonte: <http://www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/Aula18-EscMeiosPorosos.ppt>

2.3.5. Velocidade de mínima fluidização

Um dos principais parâmetros de interesse no estudo do mecanismo pelo qual ocorre a fluidização é a velocidade de mínima fluidização (U_{mf}). A partir desta a velocidade da queda de pressão no leito de partículas se iguala ao peso das partículas sobre a área de seção transversal do leito, condição a partir da qual a fluidização é iniciada. Existe uma grande variedade de correlações para a estimativa da velocidade de mínima fluidização, dentre as quais se podem destacar:

1. Correlação de WEN e YU (1966) - Os autores utilizaram a equação de Ergun para partículas esféricas e não esféricas, em qualquer faixa do número de Reynolds e fizeram duas considerações:

- a) A equação de Ergun é válida para a condição de mínima fluidização;
- b) a porosidade de mínima fluidização, U_{mf} depende do fator de forma de acordo com as relações:

$$\frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \cong 14 \quad e \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \cong 11 \quad (2.16)$$

Baseando-se nestas duas considerações, a equação de Ergun torna-se:

$$Re_{mf} = \left[33,7^2 + 0,0408 \frac{d_s^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{0.5} - 33,7 \quad (2.17)$$

2. Correlação de KUNII e LEVENSPIEL (1991) – Estes autores apresentaram correlações para partículas pequenas e grandes, Equações 2.18 e 2.19 respectivamente; também partindo da equação de Ergun com a simplificação dos termos menos significativos:

$$U_{mf} = \frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{1650\mu} \quad Re_p < 20 \quad (2.18)$$

$$U_{mf}^2 = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{24,5\rho_p} \quad Re_p > 100 \quad (2.19)$$

4. Correlação de BABU *et al.* (1978) - Apresentaram uma correlação empírica para partículas grandes e pequenas com número de Reynolds na condição de mínima fluidização, variando de 0,20 a 200:

$$Re_{mf} = [25,25^2 + 0,0651 Ar]^{0.5} - 25,257 \quad (2.20)$$

5. Correlação de GRACE (1982) - apresentou uma correlação baseada em dados da literatura com números de Arquimedes variando de 1 a 10^8 :

$$Re_{mf} = [27,2^2 + 0,0408 Ar]^{0.5} - 27 \quad (2.21)$$

6. Correlação de LUCAS *et al.* (1986) - apresentaram uma correlação para partículas com esfericidades de 0,5 a 0,8 fluidizadas por ar:

$$Re_{mf} = [32,1^2 + 0,0571 Ar]^{0.5} \quad (2.22)$$

2.4. CLASSIFICAÇÕES DAS PARTÍCULAS

Segundo o estudo de Geldart e Baeyens (1985), pequenas mudanças no tamanho da partícula e em outros parâmetros que possam afetar as forças interpartículas podem transformar um pó fino de escoamento livre em pó coesivo. O termo “partícula fina” é um pouco vago, e por este motivo Geldart (1986) classificou as partículas em quatro grupos de acordo com o seu comportamento de fluidização e caracterizado pela diferença de massa específica ($\rho_p - \rho_g$) e pelo diâmetro médio da partícula (d_p), conforme ilustrado no Gráfico 4.

Observando cuidadosamente a fluidização de todos os tipos e tamanhos de sólidos, Geldart propôs claramente quatro tipos reconhecível de comportamento de partículas, como segue:

Grupo A: as partículas do tipo A apresentam, pequeno tamanho médio e/ou baixa densidade — inferior a $1,4 \text{ g/cm}^3$. Esse tipo de material — pós finos e leves — expande-se consideravelmente antes do surgimento de bolhas. Ao se interromper o fluxo gasoso, o leito colapsa vagarosamente.

Grupo B: para partículas do grupo B, com diâmetro entre 40 e 500 μm e densidade superior a $1,4 \text{ g/cm}^3$, as bolhas surgem na velocidade mínima fluidização— a areia é um exemplo. A expansão do leito é pequena e ele colapsa rapidamente quando o suprimento de gás é interrompido.

Grupo C: partículas de baixa densidade, finas e coesivas com fortes forças interpartículas; extremamente difíceis de fluidizar, com formação de canais preferências e sem formação de bolhas. Proporcionam baixa expansão do leito e pobre mistura dos sólidos. Para esse tipo de material, a introdução de agitação, seja por vibração ou pulsação da corrente gasosa, é uma alternativa interessante para evitar o aparecimento desses canais preferenciais que prejudicam os processos de transferência de calor e massa.

Grupo D: partículas irregulares e fluidizáveis, de alta densidade, requerem alta velocidade para fluidizar e proporcionam baixa expansão do leito e baixa mistura dos sólidos. Partículas mais utilizadas em leito de jorro. Leitos rasos devem ser utilizados para esse tipo do material.

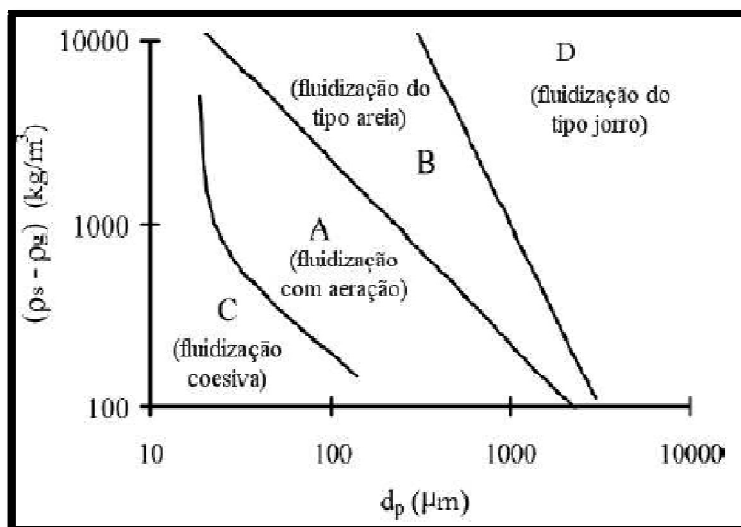


Gráfico 4. Classificação de Geldart para a fluidização de partículas no ar em condições ambientais (adaptado de Geldart, 1986).

As propriedades de fluidização de um pó em ar podem ser preditas, estabelecendo em qual grupo ele está situado. É importante notar que à temperatura operacional e pressões acima da ambiente um pó pode aparecer em um grupo diferente do que ocupa em condições ambientais. Isto é devido ao efeito das propriedades do gás no agrupamento e pode ter implicações sérias até onde a operação do leito fluidizado tem interesse. A Tabela 4 apresenta um resumo das propriedades típicas das diferentes classes de partícula.

Tabela 4. Classificação das partículas segundo Geldart

Grupo →	Grupo C	Grupo A	Grupo B	Grupo D
Característica mais relevante	Coesivo; de fluidização difícil	Ideal para fluidização Exibe uma faixa de fluidização não - borbulhante	Inicia o borbulhamento a U_{mf} .	Sólidos grossos
Sólidos Típicos	Farinha de trigo Cimento	<i>Cracking</i> catalítico	Areia de construção	Cascalho, Grão de café
Expansão do leito	Baixa devido a canalização	Alta	Moderada	Baixa
Taxa de aeração	Inicialmente rápida em seguida exponencial	Lenta, linear	Rápida	Rápida
Propriedades das bolhas	Sem bolhas – só canalização	As bolhas quebram e coalescem; tamanho de bolhas máximo	Sem limites de tamanhos	Sem limite de tamanho
Mistura de Sólidos	Muita baixa	Alto	Moderado	Baixo
Gás “backmixing”	Muita baixa	Alto	Moderado	Baixo
Jorro	Não	Não	Somente da superfície	Sim, mesmo em leitos profundos

2.5. TRABALHOS REALIZADOS DE SECAGEM EM LEITO FLUIDIZADO

RIZZI JUNIOR (2009) - Secagem de sementes de gramíneas (*Brachiaria brizantha*), em leito fluidizado.

Estudou a secagem em leito fluidizado, de sementes de gramíneas (*Brachiaria brizantha*), a fim de se avaliar o desempenho de secador do ponto de vista fisiológico e fenomenológico. Ensaio de fluidodinâmica, de transferência de calor e de secagem foram realizados a fim de

se verificar as limitações operacionais do equipamento, assim como determinar os principais parâmetros experimentais características das sementes (velocidade de mínima fluidização e coeficiente de transferência). Dois tipos de modelos foram testados (três fases e duas fases) de modo a comparar a viabilidade de seus empregos. Observou que o modelo simplificado de duas fases proporcionou melhores previsões dos experimentos de secagem em leito fluidizado. Pela aplicação do teste de hipótese de igualdade entre as variáveis experimentais simulados, encontrou-se um valor de P igual a 0,8929 para a variável T_m do modelo simplificado, maior do que das variáveis correspondentes do modelo de três fases. A cinética de secagem adotada representou bem o processo, que apresentou um coeficiente de correlação de 0,975 entre os dados experimentais e os preditos.

PICELLI, ARRIECHE e SARTORI (2009) – Secagem de sementes arbóreas pioneiras em leito fluidizado.

Avaliaram a secagem da semente de arbóreas pioneiras em leito fluidizado. As sementes foram secadas com temperaturas variando de 30 a 40 °C, com altura de leito fixo de 3 a 5 cm e velocidade do ar acima de 150 % da velocidade de mínima fluidização. A secagem ocorreu predominantemente no período de taxa decrescente, sendo que os testes diretos de germinação indicam um comportamento similar para sementes frescas e secas em temperatura abaixo de 40°C. Estudos indicaram que a técnica de secagem em leito fluidizado pode ser apropriada para o beneficiamento de sementes arbóreas pioneiras, pois as mudanças nas estruturas das sementes foram pequenas e foram alcançados níveis de germinação com uma boa relação custo benefício.

SOGI *et al.* (2003) – Water Sorption Isotherm and Drying Characteristics of Tomato Seeds.

Determinaram o comportamento de secagem de sementes de tomate em leito fluidizado. A temperatura de secagem variou entre a temperatura ambiente até 200°C e a vazão do ar de secagem de 0,4 a 2,4 m³.min⁻¹. Foi observada a inexistência do período de taxa constante de secagem nestas condições de processo. Observaram também que o tempo de secagem diminuiu substancialmente com aumento da temperatura do ar de secagem. Os autores testaram o ajuste dos dados experimentais ao modelo Logarítmico e ao modelo de Page. Este último foi indicado como mais adequado na predição das curvas de secagem de sementes de tomate nestas condições de processamento.

Reis *et al.* (2004) – Secagem de sementes de hortaliças em leito fixo e fluidizado.

Estudaram a secagem de três espécies de sementes de hortaliça sem leito fixo e fluidizado. Caracterizaram as sementes em relação ao diâmetro, a densidade, a esfericidade, a porosidade do leito, o número de sementes por gramas e a classificação de Geldart, com relação à fluidez. As sementes de agrião d'água foram secas em leito fluidizado e as sementes de agrião e tomate foram em leito fixo. A influência da temperatura e da vazão mássica de ar na operação de secagem foi avaliada a partir das curvas de cinética de secagem. Tanto a temperatura quanto a vazão mássica afetaram significativamente a secagem. A partir dos dados experimentais de secagem, foram propostas correlações entre os coeficientes de transferências de massa e as variáveis operacionais. O modelo adotado foi o de coeficientes globais a duas fases. Os resultados obtidos apresentaram desvios relativos inferiores a 15 % para o leito fixo e 20 % para o leito fluidizado.

Meziane (2011) – Drying Kinetics of olive pomace in a fluidized bed dryer

Estudou a cinética de secagem do bagaço de azeitona em um leito fluidizado. Os experimentos de secagem foram realizados em diferentes temperaturas do ar de secagem (50, 60, 70, 80 °C) e altura do leito de amostra (41, 52, 63 mm), utilizando uma velocidade constante de ar de 1,0 m/s. O período de taxa constante não foi observado na secagem do bagaço de azeitona, sendo o processo de secagem ocorreu no período de queda. Dez modelos foram avaliados para descrever o processo de secagem, sendo o modelo de Midilli *et al.* foi considerado o melhor modelo para descrever a cinética de secagem do bagaço de azeitona em leito fluidizado. Os valores de difusividade efetiva variaram entre 0,68 e $2,15 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. a energia de ativação foi de 34,05; 36,84 e 38,10 kJ/mol para as alturas da amostra no leito de 41, 52 e 63 mm respectivamente.

2.6. ATIVIDADE DE ÁGUA

Segundo Mujumdar (1995) e Barbosa Cánovas e Vega Mercado (1996), o termo atividade de água (*a_w*) surgiu nos anos 50, a fim de descrever o estado da água presente no interior dos alimentos e é utilizado atualmente para expressar o papel da umidade na secagem e estabilidade durante o armazenamento de produtos alimentícios.

O termo atividade de água (*a_w*) foi desenvolvido para indicar a intensidade com a qual a água associa-se com os constituintes não aquosos (FENNEMA, 2000).

Atividade de água pode ser definida como:

$$a_w = \frac{f}{f_0} \quad (2.23)$$

onde f é a fugacidade do solvente na solução e f_0 é a fugacidade do solvente puro. Às baixas pressões (ambientes), a diferença entre f/f_0 e P/P_0 (razão entre a pressão de vapor d'água no alimento, P e a pressão de vapor saturado da água, P_0 , na mesma temperatura) é menor do que 1 %. Portanto, pode-se definir a_w como (FENNEMA, 2000):

$$a_w = \frac{P}{P_0} \quad (2.24)$$

Esta igualdade baseia-se em condições ideais (soluto ideal em solução diluída) e de equilíbrio termodinâmico. Como os alimentos costumam violar ambas as condições, a Equação 2.24 deve ser considerada como uma aproximação. A pressão de vapor relativo está relacionada com a porcentagem de umidade relativa de equilíbrio (ERH) do ambiente do produto (FENNEMA, 2000):

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{\%ERH}{100} \quad (2.25)$$

O gráfico 5 mostra a curva típica da relação entre a a_w e as taxas das reações de deterioração dos alimentos. A maior estabilidade dos alimentos se dá na faixa de a_w entre 0,2 e 0,4.

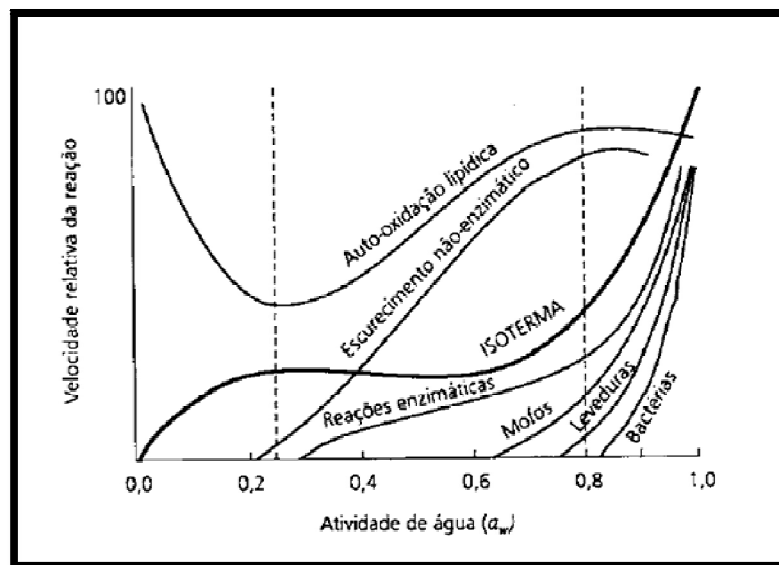


Gráfico 5. Influência da atividade de água na estabilidade dos alimentos.

Fonte: Jay (2005)

Observa-se que no Gráfico 5 quase todo o crescimento microbiano é inibido abaixo de um valor de a_w de 0,6. O crescimento da maioria dos fungos, das leveduras e das bactérias é inibido, respectivamente, abaixo de valores de a_w de 0,7; 0,8 e 0,9. A habilidade dos microrganismos de se multiplicar e de produzir toxinas está diretamente relacionada à atividade de água do meio. A interação da atividade de água com a temperatura, o pH, o oxigênio e o dióxido de carbono ou conservantes químicos tem um efeito importante na inibição do crescimento microbiano (FELLOWS, 2006).

A atividade enzimática nos alimentos é reduzida em a_w abaixo de 0,6. Em valores de a_w abaixo de 0,3 a atividade enzimática praticamente cessa devido à baixa mobilidade do substrato e sua inabilidade para difundir-se até o ponto reativo da enzima (FELLOWS, 2006). Na maioria das vezes as reações enzimáticas são indesejáveis, como no caso do escurecimento enzimático (responsável pela formação de pigmentos escuros), amolecimentos e ranço oxidativo.

As reações de oxidação em alimentos estão relacionadas com a incidência de luz, com a presença de metais (que atuam como catalisadores para os radicais livres) e com a atividade de água dos alimentos. A oxidação de lipídeos é aumentada em valores de a_w baixa devido à não hidratação dos hidroperóxidos e dos íons metálicos, que interferem na velocidade da rancidez oxidativa. Ao aumentar a a_w , a água acrescentada aumenta a solubilidade do oxigênio e permite o inchamento e a expansão das macromoléculas, aumentando o número de sítios catalíticos. Em valores de a_w mais altos ($> 0,8$) a atividade catalítica dos metais é reduzida por hidratação e formação de hidróxidos (FENNEMA, 2000; FELLOWS, 2006).

2.6.1. Isotermas de sorção

Quando um produto alimentício é submetido à secagem, tanto seu teor de umidade como sua atividade de água se alteram ao longo do processo. O ar de secagem possui uma determinada umidade relativa e, para qualquer que seja este valor, existe um teor de umidade de equilíbrio do produto com o ar. Neste ponto de equilíbrio, a atividade de água no ar é a mesma do produto. Esta relação entre o teor de umidade de equilíbrio do produto e a umidade relativa do ar é de grande importância para o desenvolvimento de um produto de secagem, uma vez que especifica o teor de umidade do alimento que pode ser atingido sob quaisquer condições do ar de secagem (HELDMAN e HARTEL, 2000).

Um produto seco é denominado higroscópico se este é capaz de absorver água concomitantemente com um abaixamento da pressão de vapor. Produtos diferentes

apresentam grande variação em suas propriedades higroscópica devido, principalmente, a sua estrutura molecular, solubilidade e extensão da superfície reativa (MUJUMDAR, 1995)

Uma isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções: adsorção e dessorção. A primeira é feita quando um material mais seco é colocado em várias atmosferas, aumentando a umidade relativa e medindo o aumento de peso devido ao ganho de água. Na, segunda, o material inicialmente úmido é colocado sob as mesmas condições ambientais utilizadas na adsorção, sendo medida a perda de peso, devido à saída de água (LABUZA, 1968).

O processo de sorção não é completamente reversível, o que causa uma diferença entre as isotermas de adsorção e as de dessorção. A primeira é utilizada principalmente para a observação de produtos higroscópicos, já a segunda auxilia na investigação dos processos de secagem (BARBOSA CÁNOVAS e VEGA MERCADO, 1996).

A diferença existente entre os caminhos de adsorção e dessorção para uma mesma isoterma dá-se o nome de *histerese*. Este fenômeno tem importantes implicações teóricas (irreversibilidade do processo de sorção, por exemplo) e deve ser considerado como um mecanismo de proteção contra o ressecamento da superfície e os danos causados pelo congelamento (BARBOSA CÁNOVAS e VEGAMERCADO, 1996).

O Gráfico 6 apresenta uma típica curva de histerese. Como pode ser visto para valores intermediários de atividade de água, o mais comum é a curva de dessorção encontrar-se acima da curva de adsorção

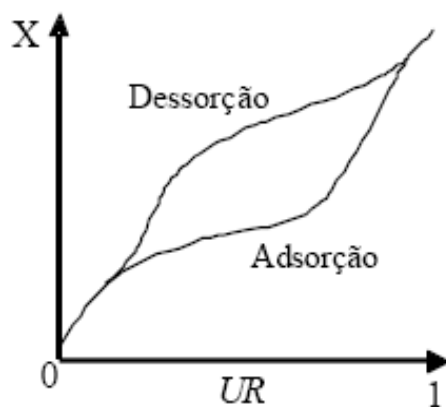
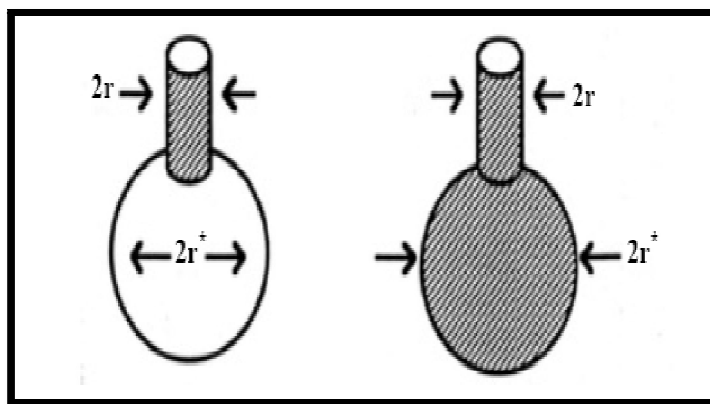


Gráfico 6. Isoterma típica, apresentando o fenômeno de histerese (BAKER, 1997)

A histerese pode ser explicada como efeito da condensação de água nos capilares. No desenho 5 representa, esquematicamente, uma teoria existente para a explicação deste fenômeno, denominada *Ink-bottle Theory* (LABUZA, 1968). Esta teoria assume que os capilares possuem pescoços estreitos e corpos largos. Assim, durante a adsorção, o capilar não

será completamente preenchido até que um alto valor de atividade de água seja atingido, o que corresponde ao maior raio (r^*). Já o processo de esvaziamento, que ocorre na dessorção, é controlado pelo raio menor (r), logo, este processo apresenta menores valores de atividade de água.



Desenho 5. Representação esquemática da teoria de LABUZA (1968)

Devido às alterações físicas e químicas irreversíveis que ocorrem durante os processos de adsorção e dessorção, praticamente todos os produtos alimentícios apresentam o fenômeno da histerese e podem ser dividido em três diferentes grupos (KAPSALES, 1987):

- Alimentos com alto teor de açúcares e pectinas: o fenômeno pronuncia-se na região de menor teor de umidade;
- Alimentos de alto teor protéico: o fenômeno inicia-se em altos valores de atividade de água, na região de condensação capilar, e estende-se por toda a isoterma até valores bem baixos de atividade de água;
- Alimentos a base de amido: a maior diferença entre as curvas pode ser detectada em uma atividade de água em torno de 0,7 (na região de condensação capilar).

Para se ter uma idéia da intensidade do fenômeno, estima-se que possa ocorrer uma variação de até 2 % no teor de umidade de equilíbrio de um produto alimentício, sob determinadas condições, dependendo se este foi obtido através da remoção ou da adição de umidade. Além disso, a magnitude da histerese varia também com a temperatura. Para alguns alimentos, o fenômeno pode ser eliminado através do aumento da temperatura, enquanto que para outros, o aumento da temperatura pode manter o fenômeno constante ou, até mesmo aumentá-lo (KAPSALES, 1987).

A temperatura, entretanto, não influencia apenas o fenômeno de histerese, mas é de grande importância em todo processo de sorção. Uma vez que os alimentos não são

compostos de misturas ideais, a variação da temperatura causa alterações na atividade de água destes produtos devido à influência deste parâmetro na mobilidade das moléculas de água e no equilíbrio entre as fases vapor e adsorvida. Assim, um aumento na temperatura - para uma atividade de água constante - causa uma diminuição na quantidade de água adsorvida; este efeito só não é observado em certos açúcares e outros constituintes alimentícios de baixo peso molecular que se dissolvem na água e tornam-se mais higroscópicos com o aumento da temperatura. Além disso, a reatividade química e microbiológica também é afetada pela relação temperatura teor de umidade (BARBOSA CÁNOVAS e VEGA MERCADO, 1996).

A composição química do produto influencia diretamente o processo de sorção de umidade. Segundo Brooker *et al.* (1992), grãos com elevados teor de óleos adsorvem menor quantidade de água do ambiente do que os grãos com alto teor de amido. Além disso, a variedade, grau de maturidade e as condições físicas e sanitárias, bem como a maneira pela qual o equilíbrio foi obtido (adsorção ou dessorção), também são determinados para estabelecimento da umidade de equilíbrio de produtos higroscópicos (CHEN, 2000; FAN *et al.*; 2000).

As propriedades termodinâmicas dos alimentos relacionam a concentração de água no alimento com a sua pressão parcial na fase gasosa em equilíbrio, que é fundamental na análise dos fenômenos de transportes de calor e massa durante a desidratação. Elas determinam o ponto final até o qual o alimento pode ser desidratado de forma a obter um produto estável, com uma umidade ótima e a quantidade mínima de energia requerida para remover uma determinada quantidade de água do alimento (AL-MUHTASEB *et al.*; 2004b).

As propriedades termodinâmicas de dessorção de água são fundamentais para análises de projetos de equipamentos em vários processos de preservação, secagem e armazenamento, acondicionamento e misturas de alimentos (IGLESIAS; CHIRIFE e VIOLLAZ, 1976; AVIARA; AJIBOLA e ONI, 2004; KAYA e KAHYAOGU, 2006).

De acordo com Kaya e Kahyaoglu (2006), as propriedades termodinâmicas são calculadas através de isotermas de sorção e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais fundamentais na análise da exigência e predição dos parâmetros cinéticos nos processos de sorção.

Estas propriedades podem ser usadas para estimar a mínima quantidade de energia requerida na desidratação e fornece informações a respeito do estado da água no produto alimentício. Também, as determinações destas propriedades são necessárias, quando a taxa de sorção (adsorção ou dessorção) é dada em função de um processo simultâneo de transferência de calor e massa, para prever parâmetros da cinética do fenômeno de sorção e fazer

deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto alimentício (AGUERRE; SUAREZ e VIOLLAZ, 1986)

2.6.2. Importância das Isotermas de Sorção

As curvas de equilíbrio higroscópico são propriedades termodinâmicas úteis para se determinar às interações que ocorrem entre a água e os elementos componentes do produto. Segundo Corrêa *et al.* (2000), essas curvas podem servir como parâmetro indicativo de embalagem do produto durante o período de estocagem, como também, fornece informações relevantes para adequação dos parâmetros de secagem. A determinação da atividade de água é uma das medidas mais importantes no processamento e na análise dos materiais biológicos, devido a sua importância no que diz respeito à qualidade e estabilidade. As afinidades existentes entre a água e os outros componentes de um produto definem sua higroscopicidade que é muito marcante nos produtos e torna-se uma característica fundamental a influenciar os processos de manuseio, estocagem e consumo de materiais biológicos (TEXEIRA NETO e QUAIST, 1993).

A determinação das isotermas de sorção é de grande interesse industrial, uma vez que a análise destas curvas propicia informações úteis para o planejamento dos processos de secagem, especialmente na determinação da umidade final a ser atingida, aliando viabilidade econômica e segurança microbiológica (McLAUGHIN e MAGEE, 1998). Além da secagem as isotermas também fornecem dados relevantes para etapas de transporte e armazenamento. A análise destas curvas, por exemplo, permite a determinação da umidade de monocamada (X_m) de determinado produto. Segundo Menkov (2000) este é um parâmetro de grande importância para a estabilidade física e química de materiais desidratados em relação à oxidação de lipídios, atividade enzimática, escurecimento não enzimático, preservação de componentes do sabor e característica estruturais.

O fenômeno de sorção é muito importante na secagem e na armazenagem de produtos, em todos os casos, a natureza específica da estrutura sólida governa qualitativamente a sorção, mas em geral não existe uma equação que descreva por completo este comportamento (DINÇER e ESIN, 1996).

Segundo Ayrosa e Pitombo (1996), a análise das isotermas de sorção em diferentes temperaturas, objetiva estabelecer o equilíbrio de sorção de água do produto estudada, como também verificar a aplicabilidade de modelos matemáticos para predição do comportamento isotérmico de sorção de água e estimar o nível crítico de umidade residual que confere maior estabilidade de armazenagem ao produto.

As isotermas de sorção apresentam diferentes formas. Brunauer, Emmett e Teller (1938), classificaram as isotermas de sorção (classificação de Brunauer-Emmett-Teller, BET) em cinco tipos. As isotermas de sorção do tipo I e do tipo II são chamadas isotermas de Langmuir e sigmoidal ou de estrutura em S, respectivamente. Nenhum nome específico foi dado para os demais tipos de isotermas de sorção. As isotermas dos tipos II e III têm uma estreita relação com as isotermas dos tipos IV e V, com a exceção que a máxima adsorção ocorre em pressões abaixo da pressão de vapor de água do meio. O gráfico 7 mostra isotermas de sorção obtidas experimentalmente de substâncias que produzem isotermas de diferentes formas. São isotermas de adsorção obtidas através de um processo de umidificação de amostras previamente dessecadas. As isotermas de forma sigmoidal são características de muitos alimentos tais como materiais protéicos ou farináceos, como farinha de trigo, amidos e amidos modificados (ASCHERI *et al.*; 2005). No entanto, alimentos tais como frutas, produtos de confeitaria e café solúvel, de elevado teor de açúcares e outras moléculas solúveis de baixo peso molecular e pobre em polímeros de alto peso molecular, exibem isotermas de sorção do tipo I (CHETANA *et al.*; 2005).

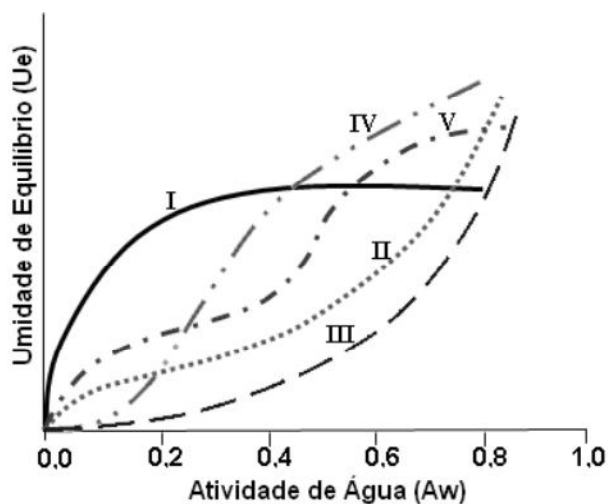


Gráfico 7. Os cinco tipos de isotermas de sorção segundo Brunauer, Emmett e Teller (1938).

2.6.3. Calor de Sorção (Q_s)

O calor de sorção (Q_s), determinado a partir da equação de Clausius-Clapeyron, pode ser utilizado para estimar o requerimento de energia do processo de desidratação, uma vez que representa a energia necessária para desidratar o produto até seu valor de monocamada. O nível de umidade do alimento em que o calor de sorção aproxima-se do calor latente de

vaporização da água também pode ser utilizado como uma indicação do teor de “água livre” existente no alimento (KAYMAK-ERTEKIN e SULTANOGLU, 2001): em níveis de umidade superiores a este, a água encontra-se mecanicamente livre nos espaços vazios do sistema, podendo ser aproveitada pelos microrganismos (FASINA e SOKHANSANJ, 1993).

O calor isostérico é uma propriedade termodinâmica de sorção de água crucial na análise do fenômeno de transferência de calor e de massa. Determina o ponto final de secagem e a quantidade mínima de energia requerida para a secagem do alimento (AVIARA e AJIBOLA, 2002)

O calor isostérico líquido de dessorção (q_{st}) foi derivado da equação de *Clausius-Clapeyron* (VAN DEN BERG e BRUIN, 1981), conforme indica a Equação 2.26.

$$\left[\frac{d \ln(a_w)}{d(1/T)} \right]_X = - \frac{q_{st}}{R} \quad (2.26)$$

sendo, q_{st} o calor líquido de sorção dado em kJ/mol, T é temperatura absoluta em Kelvin, X é conteúdo de umidade de equilíbrio base seca e R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

A entalpia diferencial, muitas vezes referida como calor isostérico de sorção, é um indicador do estado da água absorvida pelo material sólido. O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}), em kJ.mol⁻¹, é definido como calor isostérico líquido de sorção mais o calor de vaporização da água a temperatura do sistema Equação 2.27.

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (2.27)$$

O calor latente de vaporização da água livre (λ_{vap}), na temperatura média de trabalho (42,59 kJ/mol), foi obtido a partir da Equação 2.28, com T em graus Celsius (MESSE, 2009).

$$\lambda_{vap} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (2.28)$$

A entropia diferencial (S_d) relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico e pode ser usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento produto (AVIARA *et al.*; 2002).

A entropia diferencial (S_d), em kJ/mol.K, é determinada a partir da equação de Gibbs – Helmholtz dada pela Equação (2.29) (KAYA e KAHYAOGU, 2005):

$$S_d = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (2.29)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG), em kJ/mol, é calculada a partir da Equação 2.30:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln(a_w) \quad (2.30)$$

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhadas de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 2.29 na 2.30, e rearranjando, tem-se:

$$-\ln(a_w) = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (2.31)$$

2.6.4. Teoria da compensação

A teoria da compensação entalpia-entropia ou relação isocinética é utilizada para avaliar os fenômenos físicos e químicos que prevalecem nos processos de sorção. Esta teoria propõe uma relação linear entre q_{st} e S_d , dada pela Equação 2.32 (MOREIRA *et al.*; 2008).

$$q_{st} = T_B(S_d) + \Delta G \quad (2.32)$$

T_B representa a temperatura isocinética dada em Kelvin e ΔG a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ/kg). A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa. Para confirmar a existência da compensação, realizou-se um teste recomendado por KRUG *et al.* (1976), o qual envolve a avaliação da temperatura isocinética em relação à temperatura média harmônica T_{hm} (Equação 2.33);

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.33)$$

em que n é o número total de isotermas e T a temperatura absoluta. A teoria da compensação só pode ser aplicada se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Se $T_B > T_{hm}$, a entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado por entropia (OLIVEIRA *et al.*; 2009).

A compensação entálpica-entrópica tem sido um efeito amplamente observado em processos físicos, biológicos e bioquímicos. Nestes processos foi observado que na medida em que uma condição muda (como pH, composição de solvente, atividade de água, etc.), a entalpia e a entropia mudam concomitantemente. Uma interação intermolecular forte ou ligação (relacionada com a entalpia) levará a uma grande redução da liberdade configuracional e, portanto, uma ordem maior do sistema (relacionada à entropia), podendo esta ser a causa da compensação entálpica-entrópica (MOYANO e ZÚÑIGA, 2004).

2.6.5. Modelos para prever as Isotermas de Sorção

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

Os trabalhos de Boquet, Chirife e Iglesias (1978) e de Boquet, Chirife e Iglesias (1979) são exemplos de descrição e avaliação detalhada de modelos matemáticos bi e tri-paramétrico, respectivamente, amplamente utilizados na literatura. Entretanto, na maioria dos casos, esses modelos não são capazes de expressar com precisão o teor de umidade de equilíbrio dos produtos naturais em todas as faixas de temperatura e umidade relativa de interesse, além de serem muitas vezes equivalentes entre si, conforme indicado em Boquet, Chirife e Iglesias (1980).

Atualmente, na literatura, existem mais de 200 equações propostas para representar o fenômeno de equilíbrio higroscópico dos produtos agrícolas. Estes modelos diferem na sua base teórica ou empírica e na quantidade de parâmetros envolvidos (MULET *et al.*; 2002). A seguir alguns modelos descritos na literatura:

1. **Modelo de Peleg:** Este modelo Equação 2.34 contém quatro parâmetros e foi proposto por Peleg (1993) para ajustar os dados experimentais de adsorção de umidade. De acordo com Wolf e Spiess (1995) este modelo é aplicado para calcular dados de umidade de equilíbrio e atividade de água de produtos individuais em sistemas multicomponentes.

$$X_{eq} = k_1 \cdot a_w^{N_1} + k_2 \cdot a_w^{N_2} \quad (2.34)$$

Em que: X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

K_1, K_2, N_1 e N_2 – constantes do modelo.

2. **Modelo de Chung-Pfost modificado:** a Equação 2.35 vem sendo utilizado por muitos autores para representar o equilíbrio higroscópico de cereais.

$$X_{eq} = \frac{-1}{C} \ln \left[-\frac{(T + B)}{A} \ln a_w \right] \quad (2.35)$$

Em que: X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

A, B e C – constantes do modelo;

T – temperatura absoluta (K).

3. **Modelo de Halsey modificado:** resulta de uma equação para a condensação de multicamadas a uma relativa distância da superfície do material. A Equação 2.36 pode ser usada para ajustar os dados de uma grande variedade de alimentos e componentes alimentícios, com atividades de água de 0,10 a 0,80.

$$X_{eq} = \left[\frac{-\ln a_w}{\exp(A + BT)} \right]^{-1/C} \quad (2.36)$$

Em que: X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

A, B e C – constantes do modelo;

T – temperatura absoluta (K).

4. **Modelo de Oswin modificado:** o modelo de Oswin baseia-se na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. É um modelo empírico, definido como apresenta a Equação 2.37 (SILVA *et al.*; 2007).

$$X_{eq} = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B \quad (2.37)$$

Para expressar o modelo de Oswin em função da temperatura foi necessário realizar ajustes até estabelecer o modelo de Oswin Modificado (Equação 2.38) em função da temperatura mantendo a expansão matemática para uma curva sigmoidal (CHEN e MOREY, 1989; JAYAS e MAZZA, 1993; CORRÊA *et al.*; 2005).

$$X_{eq} = (A + BT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c} \quad (2.38)$$

Em que: X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

A, B e C – constantes do modelo;

T – Temperatura absoluta (K).

5. **Modelo de Henderson modificado:** muito satisfatório na descrição de dados de proteínas globulares e é amplamente usada como uma equação empírica para ajustar isotermas de sorção de alimentos. O modelo de Henderson modificado é dado pela Equação 2.39.

$$X_{eq} = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A(T + B)} \right]^{1/c} \quad (2.39)$$

Em que: X_{eq} - umidade de equilíbrio (% base seca);

a_w - atividade de água (adimensional);

A, B e C - constantes do modelo;

T - Temperatura absoluta (K).

6. **Modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-DeBoer):** Guggenheim, Anderson e de Bôer estenderam as teorias de adsorção física de BET, resultando numa equação tri-paramétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é escrita conforme a Equação 2.40 (SILVA *et al.*; 2007).

$$X_{eq} = \frac{Xm C_G K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad (2.40)$$

Onde X é o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca, a_w é a atividade de água, X_m representa o conteúdo de umidade correspondente a saturação de todos os sítios primários por uma molecular de água, normalmente denominada monocamada, na teoria BET. A constante de Guggenheim C e o fator de correção das propriedades da multicamada molecular K , são dados por:

$$C = C_0 \exp C_1 = C_0 \exp \left(\frac{\Delta H_c}{RT} \right) \quad (2.41)$$

$$K = K_0 \exp K_1 = C_0 \exp \left(\frac{\Delta H_k}{RT} \right) \quad (2.42)$$

Onde C_0 e K_0 são constantes ajustadas aos efeitos da temperatura, T é a temperatura absoluta (K) e R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.k), sendo:

$$\Delta H_c = H_m - H_n \quad (2.43)$$

$$\Delta H_k = H_1 - H_n \quad (2.44)$$

Onde H_m e H_n são os calores de sorção de umidades na monocamada e multicamada, respectivamente. H_1 Corresponde ao calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura.

2.7. TRABALHOS RELACIONADOS À HIGROSCÓPICIDADE DE SEMENTES

RESENDE *et al.* (2006) – Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão

Determinaram as isotermas de dessorção das sementes de feijão pelo método dinâmico gravimétrico para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. Os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de BET, Chung-Pfost, Copace, GAB, Halsey modificado, Henderson, Henderson modificado, Oswin, Sabbah e Sigma Copace. Segundo os parâmetros estatísticos de análise, o modelo de Halsey modificado foi o que descreveu melhor o higroscopacidade do feijão. A partir dos resultados obtidos calculou-se o calor isostérico para cada teor de água de equilíbrio. Observou-se que o calor isostérico aumenta com a diminuição do conteúdo de água do produto, indicando que a redução do teor de água aumenta a energia

necessária para remoção de água. Os valores de calor isostérico para os grãos de feijão na faixa de umidade de 10, 10, 21,71 (% bs), variaram de 3961 a 2718 kJ kg⁻¹.

CORRÊA *et al.* (2005) – Obtenção e modelagem das isothermas de dessorção e do calor isostérico de dessorção para grãos de trigo

Para a determinação do teor de água de equilíbrio higroscópico dos grãos de trigo foi utilizado o método dinâmico, tendo como condições de temperatura e umidades relativas do ar foram fornecidas por uma unidade condicionada de atmosfera, na qual foram colocadas em bandejas removíveis com fundo telado para permitir a passagem do ar através da massa de grãos. O calor isostérico líquido de dessorção foi calculado baseado na relação termodinâmica de Clausius Clapeyron. O calor isostérico integral de dessorção foi calculado através da relação do calor isostérico líquido de dessorção mais o valor do calor latente de vaporização da água livre. Conclui-se que o teor de água de equilíbrio decresce com aumento de temperatura. O melhor modelo proposto foi de Chung-Pfost. Os valores do calor isostérico integral de dessorção, para os grãos de trigo na faixa de umidade de 12 a 19 % bs., variaram de 3735 a 2683 kJ.kg⁻¹.

ALMEIDA *et al.*(2003) - Componentes químicos e estudo da umidade de equilíbrio em vagens de algaroba

As sementes de algaroba (*Prosopis juliflora* (SW) D.C) foram submetidas ao processo de dessorção, sob condições de temperatura a 20 e 30 °C e umidade relativa variando de 16,3 a 87,7%, até atingir a umidade de equilíbrio. Os dados experimentais foram ajustados através dos seguintes modelos (GAB, BET, Halsey, Smith e Oswin). A escolha do melhor ajuste deu-se em função do coeficiente de determinação (R²), desvio médio relativo(P) e o erro médio estimado (SE). De acordo com os resultados, o modelo de GAB, foi o que obteve melhor ajuste às isothermas de dessorção, podendo ser empregado para cálculo da umidade de equilíbrio higroscópico das sementes. As vagens de algaroba secas e trituradas apresentaram 35,24%de sacarose, 14,95% de fibras, 9,15% de proteína bruta que lhe confere um valor altamente energético.

OLIVEIRA *et al.*(2004) – Isothermas de dessorção de grãos de feijão macassar verde (*Vigna um guiculata* (L.) Wapers), variedade sempre-verde

Com a finalidade de estudar o comportamento do feijão macassar (*Vigna um guiculata* (L.) *Wapers*), durante o processo de secagem, determinou-se, experimentalmente, a umidade relativa de equilíbrio para quatro diferentes temperaturas (20, 30, 40 e 50°C) e umidade relativa entre 0,10 e 0,85 (base seca). Os dados experimentais foram ajustados pelos modelos de Henderson modificado, Chung-Pfost modificado, Cavalcanti Mata, Halsey modificado, Sigma-Copace e Oswin modificado. Os modelos de Cavalcanti Mata, Henderson modificado e o de Oswin modificado foram os que proporcionaram melhor ajuste aos dados experimentais.

CLADERA-OLIVEIRA *et al.* (2008) – Propriedades termodinâmicas de dessorção de umidade do pinhão (*Araucaria angustifolia*)

Foram determinadas as isotermas de dessorção de umidade do pinhão nas temperaturas de 15, 25, 30 e 40 °C. Os resultados mostraram que a temperatura tem pouco efeito sobre sorção e o modelo de Chirife melhor representou os dados experimentais. O calor isostérico de sorção (entalpia diferencial) foi calculado através do uso direto da equação de Clausius-Clapeyron, indicando que a entalpia diferencial de dessorção diminuiu com o aumento da umidade. A teoria da compensação entalpia-entropia foi aplicada às isotermas de dessorção e indicando que o mecanismo de dessorção de umidade do pinhão pode ser considerado como controlado pela entalpia.

2.8. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

O planejamento de experimentos, em particular, o projeto fatorial, completo ou fracionário, em conjunto com a metodologia de superfície de resposta (MSR), a análise canônica e a função de desejabilidade, são ferramentas de auxílio na pesquisa que visam obtenção de resultados a partir de um número reduzido de experimentos com conseqüente redução de custos, onde a redução na variabilidade e convergência dos resultados para a resposta desejada acontece mais rapidamente, aumentando, portanto, sensivelmente o grau de certeza das informações obtidas (BOX, HUNTER e HUNTER, 1987).

Segundo Montgomery (1991), através de experimentos estatisticamente planejados podem-se determinar:

- Variáveis, ou fatores, do processo que são mais influentes no(s) parâmetro(s) de resposta de interesse;
- Níveis de ajuste das variáveis do processo influentes na resposta, de modo que a variabilidade do parâmetro de resposta seja mínima;
- Níveis de ajuste das variáveis influentes do processo, de modo que o valor do resultado seja próximo do valor nominal;
- Níveis de ajuste das variáveis influentes na resposta, de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Os experimentos fatoriais são especialmente utilizados quando se deseja estudar o efeito na variável de resposta. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles (BOX, HUNTER e HUNTER, 1987).

Vários exemplos podem ser encontrados na literatura sobre as melhores combinações entre variáveis e seus níveis visando a otimização do processo ou da qualidade do produto (MONTGOMERY, 1991; BOX, HUNTER e HUNTER, 1987; BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS; 2007).

De acordo com Khuri e Cornell (1987), as variáveis independentes nos projeto fatoriais em dois níveis são codificadas para facilitar a construção dos projetos experimentais. Existem ainda vantagens adicionais quando se trabalha com variáveis codificadas e contínuas (quantitativas), como, por exemplo, a possibilidade de se ajustar modelos de primeira ordem. As variáveis codificadas proporcionam facilidade computacional, com aumento da exatidão na estimativa dos coeficientes do modelo e facilidade de interpretação dos coeficientes, pois todas as variáveis estão sendo estudadas dentro de um intervalo.

No projeto fatorial completo em dois níveis, pode-se trabalhar com variáveis independentes ou quantitativas. Os níveis de cada variável podem ser codificados em nível baixo (-) e nível alto (+), de acordo com a Tabela 5. No caso de se trabalhar apenas com variáveis quantitativas, quando os códigos são substituídos por -1 e +1, para todas as variáveis independentes, esses podem ser relacionados às variáveis originais, conforme a relação linear mostrada na Equação 2.45.

$$X = \frac{Y - \bar{Y}}{\frac{Y_{\max} - Y_{\min}}{2}} \quad (2.45)$$

onde X é a variável codificada; Y é a variável em unidade originais; $\bar{Y}$ é a média entre os valores do nível baixo e do nível alto da variável original; $Y_{\min}$ é o valor do nível baixo da variável original; $Y_{\max}$ é o valor do nível alto da variável original.

Tabela 5. Exemplo de notação mais conveniente e usual para a matriz de ensaios em variáveis originais e codificadas até quatro variáveis independentes

Ensaio	Variáveis independentes			
	X1	X2	X3	X4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
$4 = 2^2$	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
$8 = 2^3$	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
$16 = 2^4$	+	+	+	+

Fonte; Taqueda, Costa e Faria (1998)

Planejamentos deste tipo são de grande utilidade em pesquisa preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos muito simples de realizar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se quer conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores.

A análise de variância (ANOVA) e o teste de hipóteses são ferramentas mais utilizadas para a interpretação dos resultados destes planejamentos para a otimização, de processos ou resultados, baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G.E.P.BOX na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais, tratamento mais detalhado desta técnica pode ser encontrado em Cornell (1990).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma técnica muito adequada a este tipo de tratamento, dado o seu grande poder de análise. O seu objetivo é explorar relações existentes entre algumas variáveis que supostamente interferem no processo com uma ou mais variáveis de resposta, tal como o rendimento do processo.

Este conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas é útil para a modelagem de problemas nos quais a resposta a ser otimizada encontra-se influenciada por várias variáveis (MONTGOMERY, 1991). De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007). A MRS é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamentos, estas podem ser repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir a região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. De acordo com esses autores, a modelagem geralmente é realizada ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATÉRIA PRIMA

3.1.1. Procedência e acondicionamento

Foram utilizadas sementes de linhaça (*Linum Usutatissimum*, L.), da variedade Linseed do tipo marrom, adquiridas no comércio varejista de Belém-Pará. As sementes foram levadas ao Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas (LSRP) da FEQ/UFPa, as quais foram armazenadas em vasilhame plástico, e colocadas em geladeira, à temperatura aproximadamente de 8° C até a realização dos experimentos.

A Fotografia 3 ilustra a microscopia ótica das sementes de linhaça *in natura* utilizada para a realização dos experimentos.



Fotografia 3 - Sementes de linhaça *in natura* ilustrada pela microscopia ótica.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES

3.2.1. Composição Centesimal

Foram realizadas análises químicas e físicas efetuadas por métodos padronizados, visando à caracterização das sementes de linhaça em estudo. As análises efetuadas e as referências metodológicas estão sumarizadas nos itens a seguir:

- Conteúdo de umidade

A determinação do conteúdo de umidade das sementes de linhaça foi realizada com objetivo de se conhecer a umidade inicial do sólido. O procedimento padrão foi realizado com três repetições e as massas foram obtidas em balança analítica, marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001g. A massa do sólido seco, necessária aos cálculos do conteúdo de umidade das amostras, foi determinada em estufa com circulação de ar forçada, marca

FABBE, a 105 °C por 24 horas, descrito de norma Analítica 4.5.1 (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

- Proteínas

O teor de proteínas das sementes de linhaça foi determinado pelo método Kjeldahl ($N \times 6,25$), descrito pela norma Analítica 4.12 (Instituto Adolfo Lutz, 1985). Os ensaios experimentais foram conduzidos em triplicata.

- Resíduo mineral fixo

O resíduo mineral fixo das sementes de linhaça foi realizado por incineração em mufla elétrica (marca Químis, modelo 318.24 de controle automático) a 550 °C. De acordo com Norma Analítica 4.6 (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

- Lipídios

Os teores de lipídios das sementes de linhaças foram conduzidos pelo método descrito pela Norma Analítica 4.6 do Instituto Adolfo Lutz (1985). A extração de lipídios foi realizada em triplicata em aparelho tipo Soxhlet, utilizando uma bateria de aquecimento CT-340, marca Logen (Brasil) e tendo éter de petróleo como solvente.

3.2.2. Caracterização Física

O conhecimento das propriedades físicas e qualitativas das sementes de linhaças é de suma importância para o estudo desta matéria prima. Foram determinadas experimentalmente as seguintes propriedades físicas: massa específica absoluta e aparente, porosidade do leito de partículas, esfericidade, diâmetro médio do sólido, análise da superfície, pureza e peso de mil sementes e o ângulo de repouso.

Os métodos empregados na medida de cada propriedade de interesse e as respectivas referências estão indicados nos itens abaixo:

- Massa específica absoluta

A medida da massa específica absoluta ou real das sementes de linhaça foi determinada no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) da FEQ/UFGA com cinco réplicas, foi realizado através do método de picnometria recomendado por Webb e

Orr (1997). A massa específica absoluta exclui tanto os poros das partículas quanto os espaços interpartículas.

A massa específica aparente, definida pela razão entre a massa de sólidos e o volume total das partículas, que inclui os poros, mas exclui os espaços interpartículas.

- Porosidade do leito de partículas

A análise da porosidade do leito de sementes de linhaça foi determinada pelo método descrito por McCabe; Smith e Harriott (1993) que relaciona a massa específica absoluta e aparente de acordo com o a Equação 3.1.

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}} \quad (3.1)$$

- Esfericidade

A esfericidade das sementes de linhaças foi determinada pela Equação 3.2, pelo método descrito por Peçanha e Massarani (1986), onde consiste em obter diâmetro inscrito e circunscrito. A determinação dos diâmetros foi realizada com ajuda de um paquímetro com realização de 30 medidas de experimentais.

$$\phi = \frac{d_{ic}}{d_{cc}} \quad (3.2)$$

- Diâmetro Médio Equivalente do Sólido

As sementes de linhaça foram classificadas de acordo com a sua granulometria descritas por McCabe; Smith e Harriott (1993), com auxílio de peneiras do tipo Tyler/mesh de 8, 9, 10 e 12. A separação foi realizada por meio de agitador Produtest, 220 V – 5A, 60 ciclos, ½ HP, 1ª Fase, Nº 404, durante 15 minutos. O diâmetro médio dos sólidos foi calculado com o auxílio da equação de Sauter, obtido através da Equação 3.3.

$$d_p = \frac{1}{\sum_i^n \frac{x_i}{d_i}} \quad (3.3)$$

- Ângulo de repouso

Foi estimado o ângulo de repouso das partículas, pelo método do tambor rotativo, onde as sementes de linhaça foram adicionadas ao tambor e homogeneizadas, em seguida lido

o ângulo de inclinação formado ao deslizamento da primeira camada de partículas. Foram executadas 10 medidas experimentais para a estimativa do valor médio. As sementes de linhaça foram classificadas segundo o grau de escoabilidade de acordo com a Tabela 6, descrito por Jong, Hoffmann e Finkers (1999).

Tabela 6. Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de Repouso	Escoabilidade
>60	Sem fluidez
>60	Coesivo
45 – 60	Fluidez regular
30 – 45	Boa fluidez
10 – 30	Excelente fluidez
<10	Aerado

- Pureza

A pureza das sementes de linhaças foi realizada por separação visual com base no método (BRASIL, 1992), onde foi pesado cerca de $1 \pm 0,05$ g de sementes em balança analítica marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g, em seguida separadas as sementes viáveis do material inerte e após a separação cada porção é novamente pesada, sendo realizadas 10 repetições experimentais para a estimativa do valor médio.

O peso de mil sementes (proveniente do teste de pureza) foi determinado conforme metodologia descrita por Brasil (1992), usando oito repetições de 100 sementes, sendo o lote de sementes utilizado para estimar o peso de mil sementes proveniente da porção viável de sementes do teste de pureza.

- Análise de superfície

As sementes de linhaças foram analisadas quanto à uniformidade pelo método descrito por Becher e Schlünder (1998), em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Leo Zeiss, modelo 1430 (Inglaterra), localizado no Laboratório de Geociência da UFPA.

3.2.3. Obtenção experimental das isotermas de dessorção de umidade

Para a determinação da umidade de equilíbrio da semente de linhaça foi utilizado o método de aproximação gravimétrica estático, conforme recomendado por GAL (1975) nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C. Na Tabela 7, encontram-se listada as substâncias utilizadas e as correspondentes atividades de água geradas em cada uma das temperaturas de trabalho

Tabela 7. Valores de a_w geradas pelas soluções saturadas nas temperaturas estudadas

Substância	Temperatura (°C)	Atividade de água (adim.)	Referência
NaOH	40	0,0626	GREENSPAN (1977)
	60	0,0361	GREENSPAN (1977)
	80	-	GREENSPAN (1977)
LiCl	40	0,112	GREENSPAN (1977)
	60	0,109	GREENSPAN (1977)
	80	0,105	GREENSPAN (1977)
MgCl ₂ .6H ₂ O	40	0,316	GREENSPAN (1977)
	60	0,293	GREENSPAN (1977)
	80	0,260	GREENSPAN (1977)
K ₂ CO ₃	40	0,433	GREENSPAN (1977)
	60	0,421	YOUNG (1967)
	80	0,411	ROCKLAND (1960)
NaNO ₂	40	0,710	YOUNG (1967)
	60	0,673	YOUNG (1967)
	80	0,652	CARR e HARRIS (1949)
NaCl	40	0,747	GREENSPAN (1977)
	60	0,745	GREENSPAN (1977)
	80	0,763	GREENSPAN (1977)
KCl	40	0,823	GREENSPAN (1977)
	60	0,802	ROCKLAND (1960)
	80	0,789	ROCKLAND (1960)

Para se obter atividades de água constantes, foram utilizadas soluções salinas saturadas (GREENSPAN, 1977; LABUZA *et al.*; 1985 e RIZVI, 2005), preparadas pela adição de água aquecida (80 °C) isenta de impurezas, sobre uma porção de sal, até super saturação, na proporção 1:80 (massa da amostra: volume da solução), até formar uma camada líquida de aproximadamente 2 mm (LABUZA, 1983).

As sementes de linhaça umidificadas com gotículas de água, cerca de $1 \pm 0,05$ g, foram colocadas em recipientes de polietileno (50 mL), e que mais tarde foram armazenadas em potes herméticos com as soluções saturadas gerando as respectivas atividades de água desejada. Os potes herméticos foram colocados em estufas, marca FABBE, com temperaturas controladas de 40, 60 e 80 °C, onde permaneceram até atingir o peso constante, verificado por meio de pesagens periódicas em balança analítica marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g.

A massa do sólido seco, necessária aos cálculos do conteúdo de umidade de equilíbrio das amostras, foi determinada em estufa com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 105 °C por 24 horas, conforme metodologia padronizada (Instituto Adolfo Lutz, 1985).

Os dados experimentais do teor de água de equilíbrio foram ajustados através de seis modelos matemáticos, conforme sumarizado na Tabela 8 e os critérios usados para se avaliar

a excelência dos ajustes foram os valores do coeficiente de determinação (R^2), o desvio médio relativo, D (Equação 3.4), erro padrão da estimativa, e (Equação 3.5) e pela análise dos gráficos de resíduos (GOMES, 1987).

$$D = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (3.4)$$

$$e = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{df}} \quad (3.5)$$

Em que, N representa o número de experimentos; df os graus de liberdade (número de pontos experimentais obtidos menos o número de constantes no modelo); Y e Y' são os valores experimentais e preditos, respectivamente. Segundo Matos e Anadón (1995), geralmente são considerados satisfatórios os ajustes matemáticos com valores de desvio médios relativos abaixo de 10 %.

Tabela 8. Modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas de sorção

Modelos	Equações
Peleg	$X = K1 \cdot a_w^{N1} + K2 \cdot a_w^{N2} \quad (3.6)$
Oswin modificado	$X = (A + BT) \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{1/c} \quad (3.7)$
Henderson Modificado	$X = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A(T + B)} \right]^{1/c} \quad (3.8)$
Halsey Modificado	$X = \left[\frac{-\ln a_w}{\exp(A + BT)} \right]^{-1/c} \quad (3.9)$
Chung-Pfost Modificado	$X = \frac{-1}{C} \ln \left[-\frac{(T + B)}{A} \ln a_w \right] \quad (3.10)$
GAB	$X = \frac{XmC_G Ka_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + C_G Ka_w)} \quad (3.11)$

3.3. ESTUDO DA FLUIDODINÂMICA DAS SEMENTES DE LINHAÇA

Foram realizados testes de fluidodinâmica com as sementes de linhaça nas cargas de 300, 400 e 500 g, na qual esses testes contribuíram para realização dos experimentos das curvas de secagem em leito fluidizado e fixo, assim como os experimentos da secagem em leito fluidizado visando determinar os demais parâmetros fluidodinâmicos: velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), queda da pressão na velocidade de mínima fluidização (ΔP_{mf}),

porosidade média do leito (ϵ_{mf}), altura do leito na mínima fluidização (H_{mf}) e expansão do leito (E).

Os testes de fluidodinâmica foram obtidos realizando várias medidas de vazão crescente do ar de entrada e para cada vazão foi medida a correspondente queda de pressão através da leitura de manômetro. Repetindo-se o processo para as medidas de vazão decrescente, até a interrupção completa da vazão do ar fechando-se totalmente a válvula de controle de vazão.

Para comparar os valores obtidos experimental da velocidade de mínima fluidização, com as diferentes cargas de material estudado, utilizaram-se cinco correlações matemáticas encontradas na literatura conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Modelos da literatura utilizados para a determinação da velocidade de mínima fluidização.

Modelo (ano)	Equação
WEN e YU (1966)	$Re_{mf} = [33,7^2 + 0,0408Ar]^{0.5} - 33,7$ (3.12)
GRACE (1982)	$Re_{mf} = [27,2^2 + 0,0408 Ar]^{0.5} - 27,2$ (3.13)
LUCAS <i>et al.</i> (1986)	$Re_{mf} = [32,1^2 + 0,0571 Ar]^{0.5} - 32,1$ (3.14)
BABU <i>et al.</i> (1978)	$Re_{mf} = [25,25^2 + 0,0651 Ar]^{0.5} - 25,25$ (3.15)
KUNII e LEVENSPIEL (1991)	$U_{mf} = \frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{1650\mu}$ (3.16)

onde:

$$Ar = \frac{d_s^3 (\rho_s - \rho_g) g}{v_g^2 \rho} \quad (\text{Número de Arquimedes}) \quad (3.17)$$

$$Re_{mf} = \frac{\rho U_{mf} d_s}{\mu} \quad (\text{Número de Reynolds}) \quad (3.18)$$

Foram feitas as comparações entre os valores dos parâmetros experimentais e valores resultantes dos modelos matemáticos, sendo calculado pelo desvio relativo (Equação 3.19)

$$\text{Desvio Relativo (\%)} = \frac{|\text{valor teórico} - \text{valor experimental}|}{\text{valor experimental}} \times 100 \quad (3.19)$$

3.4. OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DAS CURVAS DE SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA EM LEITO FLUIDIZADO

A faixa operacional da velocidade de mínima fluidização utilizada no experimento das curvas de secagem em leito fluidizado foi avaliada a partir do planejamento estatístico item 3.3, tendo como referencia para velocidade de mínima fluidização o ponto central com o valor de 0,85 m/s, este intervalo encontra-se entre o valor da velocidade de fluidização completa (0,7 m/s) e entre o valor em que o sistema começa apresentar características de regime turbulento, faixa fluidizável até o máximo do soprador (1,1 m/s).

O intervalo de trabalho para a variável temperatura do ar de secagem também foi escolhido com auxílio do planejamento estatístico. Os ensaios foram realizados tendo como valores de temperatura 40, 60 e 80 °C. Optou-se pela carga de 400 g para realização das curvas de secagem, que corresponde ao ponto central do planejamento, pois abaixo dessa carga poderia descaracterizar o regime de leito fluidizado e acima seria desperdício de material.

As condições em que foram realizados os experimentos de cinética de secagem de semente de linhaça em leito fluidizado estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições de experimentos para a obtenção da cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado

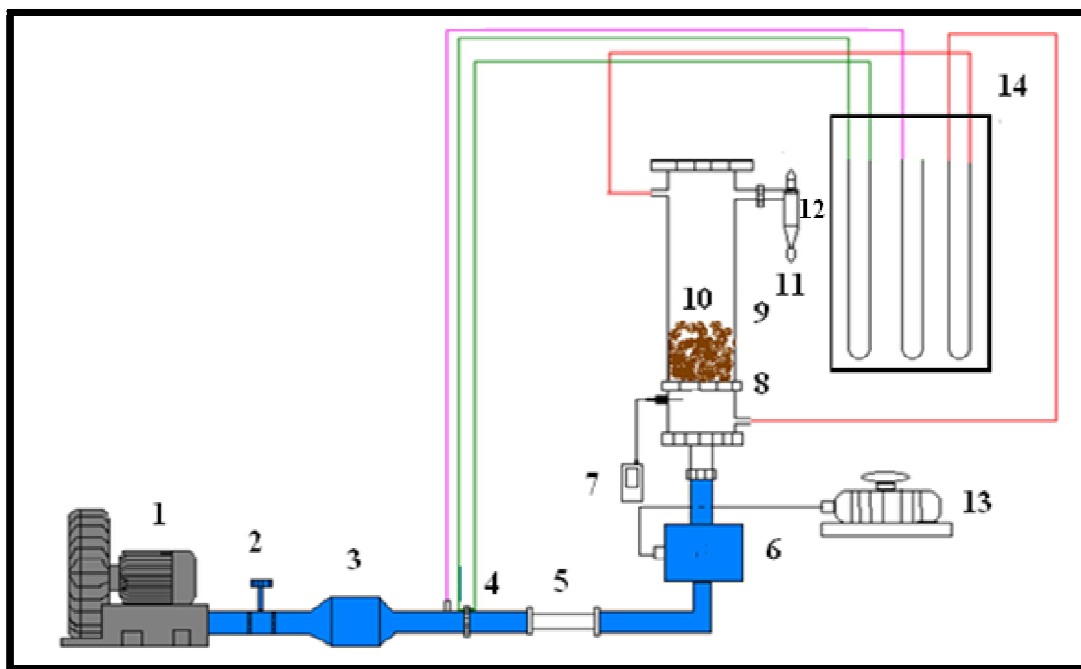
Temperatura do ar de secagem (°C)	Velocidade de fluidização (m/s)	Carga de semente (g)
40	0,85	400
60	0,85	400
80	0,85	400

O Desenho 7 ilustra o esquema do equipamento utilizado para a realização das corridas de secagem em leito fluidizado, instalado no laboratório de secagem e recobrimento de partículas (LSRP) da FEQ/UFGA. O leito cilíndrico é constituído em resina acrílica com 16 cm de diâmetro interno, 80 cm de altura, com distribuidor de placa perfurada em arranjo triangular e furos de 1 mm de diâmetro, ocupando no máximo 10 % da área da placa, e sobre a placa distribuidora foi colocada uma tela de aço inoxidável de maneira a não permitir a passagem de sólidos finos.

O fluxo de ar necessário à movimentação da semente de linhaça foi fornecido por um soprador centrífugo de 4 CV. O aquecimento do ar foi realizado por meio de resistências elétricas em série e sua refrigeração realizada através de um trocador de calor, cujo fluido

CAPÍTULO 3

refrigerante foi a água de abastecimento à temperatura ambiente (27 °C), permitindo deste modo o controle efetivo da temperatura, desde a ambiente até a temperatura de trabalho.



Desenho 6. Esquema do sistema experimental para a realização das corridas de secagem em leito fluidizado

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. soprador centrífugo | 8. placa distribuidora |
| 2. válvula globo | 9. corpo do leito secador |
| 3. resfriador de ar | 10. sementes de linhaça |
| 4. placa de orifício | 11. coletor de pó |
| 5. tubulação de sílica | 12. ciclone |
| 6. aquecedores de ar elétrico | 13. variac |
| 7. termômetro digital | 14. manômetros diferenciais em forma de U |

O procedimento empregado para a realização dos experimentos referentes as corridas de cinética de secagem em leito fluidizado é descrito a seguir:

O equipamento é ligado e a temperatura fixada de acordo com as condições experimentais de trabalho (Tabela 10). Após atingir as condições desejadas, fechava-se a válvula de alimentação do ar de fluidização e adicionavam-se ao leito 400 g de sementes pesadas em balança eletrônica, marca Filizola, modelo BP15 com precisão de 0,01; em seguida ligava-se novamente o soprador. Em intervalos regulares de tempo coletavam-se, pela parte superior do leito, com auxílio de um acessório tipo concha, amostras de aproximadamente 5 g de sementes as quais eram pesadas em balança analítica marca GEHAKA, modelo AG 200 com precisão de 0,0001 g e em seguida eram levadas a estufa

com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 105°C por 24 horas, para a determinação da massa do sólido seco.

A obtenção das curvas de secagem foi realizada com o auxílio das Equações 3.20 e 3.21, e foram graficados com os valores do teor de umidade adimensional (X_r) em função do tempo de secagem.

$$X (\% \text{ bs}) = \left(\frac{m(t) - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \times 100 \quad (3.20)$$

$$X_r = \frac{X(t)}{X_i} \quad (3.21)$$

Onde: $m(t)$ - é a variação da massa de sólidos durante o processo, com o tempo;

m_{ss} - é a massa de sólidos secos, obtidos posteriormente por método direto de análise;

$X (\% \text{ bs})$ - é o teor de umidade em base seca;

X_r = Teor de umidade adimensional;

$X(t)$ = umidade da amostra com o tempo;

X_i = umidade inicial da amostra.

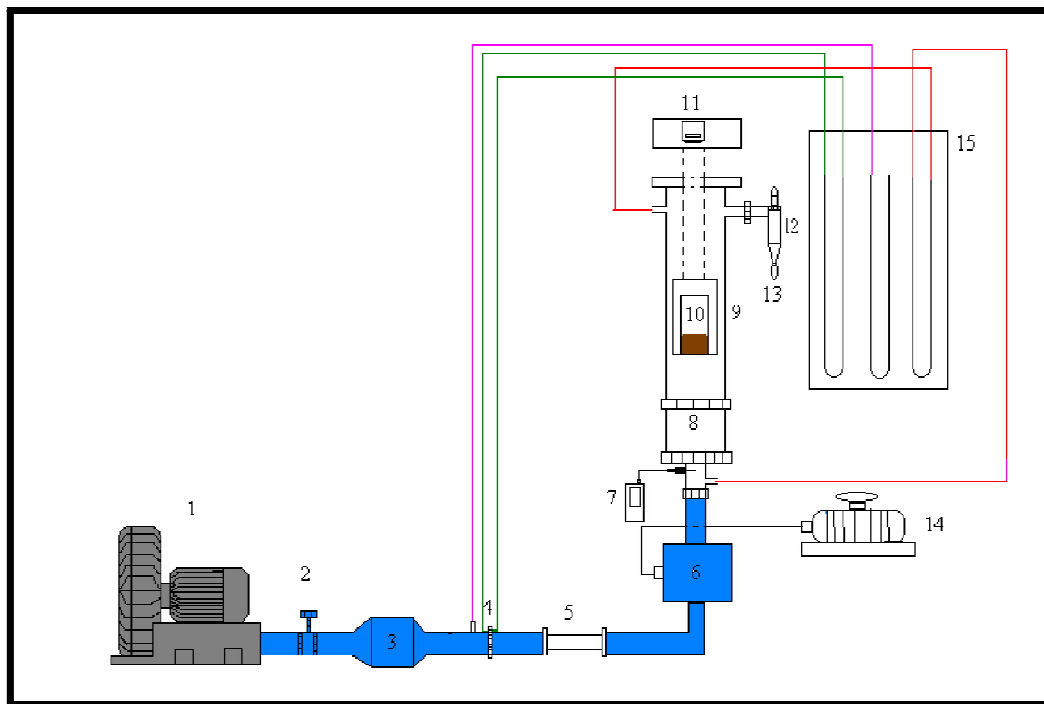
Os pontos experimentais das curvas de cinética de secagem foram ajustados através de cinco modelos matemáticos encontrados na literatura, conforme sumarizado na Tabela 11. Estas correlações são sumarizadas nos trabalhos descritos por Corrêa *et al.* (2007), Radünz *et al.* (2010) e Meziane (2011). Os ajustes foram realizados, utilizando uma estimativa não linear, por meio do método dos mínimos quadrados, com auxílio do software *Statistica*® 7.0. A escolha do modelo mais adequado foi realizada com base nas estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), desvio médio relativo (D) e pela análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (aleatório ou tendencioso) (MENKOV, 2000a e 2000b).

Tabela 11. Modelos matemáticos utilizados para avaliar a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado

Autor	Modelo
Henderson e Pabis	$X_r = a \cdot \exp(-kt)$ (3.22)
Page Modificado	$X_r = a \cdot \exp(-kt)^n$ (3.23)
Midilli <i>et al.</i>	$X_r = a \cdot \exp(-kt^n) + b \cdot t$ (3.24)
Henderson	$X_r = a \cdot \exp(-k_1 t) + b \cdot \exp(-k_2 t)$ (3.25)
Logaritmo	$X_r = a \cdot \exp(-kt) + b$ (3.26)

3.5. OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DAS CURVAS DE SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA EM LEITO FIXO

O equipamento utilizado para a realização das curvas de cinética de secagem em leito fixo foi adaptado do leito fluidizado conforme ilustrado no Desenho 7.



Desenho 7. Esquema do sistema experimental para a realização das corridas de secagem em leito fixo

O equipamento (Desenho 7) dispõe de um cesto cilíndrico telado, construído em aço inoxidável, no qual são depositadas as sementes de linhaça, que serão submetidas à secagem. Este cesto [10], que consiste no leito de secagem, possui diâmetro interno 12,5 cm e altura 25,5 cm e uma capacidade volumétrica total de 3,13 litros. No decorrer do experimento, fica suspenso no interior do corpo cilíndrico de acrílico, adaptado à uma balança eletrônica [11] (marca Marte, modelo AM 5500, capacidade de 4 kg com sensibilidade 0,01 g), que indica continuamente o decréscimo da massa do material.

A faixa operacional de velocidade do ar utilizada no experimento das curvas de secagem em leito fixo foi selecionada a partir do estudo fluidodinâmico do material. O ponto escolhido para velocidade do ar foi três pontos abaixo da velocidade de mínima fluidização que corresponde ao valor de 0,37 m/s, este ponto significa que o leito fluidizado encontra no seu estado fixo.

As condições do trabalho em que foram realizados os experimentos de cinética de secagem de semente de linhaça em leito fixo estão sumarizadas na Tabela 12.

Tabela 12. Condições de experimentos para a obtenção da cinética de secagem de semente de linhaça em leito fixo

Temperatura do ar de secagem (°C)	Velocidade do ar em leito fixo (m/s)	Carga de semente (g)
40	0,37	400
60	0,37	400
80	0,37	400

A técnica empregada para a realização dos experimentos das curvas de cinética de secagem em leito fixo encontra-se descrito a seguir:

Após o leito atingir as condições desejadas, fechava-se a válvula de alimentação da vazão do ar, pesava-se em balança eletrônica, marca Filizola, modelo BP 15 com precisão de 0,01 g, 400 g de semente de linhaça que são colocados no cesto acoplado à balança, marca Marte, modelo AM 5500, capacidade de 4 kg com sensibilidade 0,01 g. Foram anotados através da balança, os decréscimos das massas da semente ao longo do experimento totalizando 15 pontos desejados. Após a secagem, o cesto contendo a semente foi levado para uma estufa com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 105 °C por 24 horas, para a determinação da massa do sólido seco. Conforme descrito no item 3.4 do procedimento de cinética de secagem para o leito fluidizado.

Semelhante ao tratamento dos dados para o sistema em leito fluidizado, os pontos experimentais das curvas de cinética de secagem para o leito fixo foram ajustados a cinco modelos matemáticos encontrados da literatura Tabela 11. Os ajustes e a escolha do melhor modelo foram realizados de acordo com o item 3.4.

3.6. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE EFETIVO DE DIFUSÃO E DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

O coeficiente efetivo de difusão foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida, aos dados experimentais de secagem das sementes de linhaça. A solução analítica da difusão para uma esfera é dado pela Equação 3.27 (Cranck, 1975; Di Matteo, Galiero, e Crescitelli, 2000; Tolada e Suarez, 1988).

$$X_r = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{D_{eff} n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3.27)$$

Onde D_{eff} é a difusividade efetiva (m^2/s), r é o raio da esfera (m), e n é o números de termos, e para períodos mais longos de secagem a Equação 3.27 pode ser simplificada apenas no primeiro termo, e logaritmando ambos os termos a Equação 3.27 torna-se:

$$\ln X_r = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right) \quad (3.28)$$

Para determinação da difusividade efetiva, foi realizado a plotagem dos termos $\ln(X_r)$ versus tempo, que forneceu a relação $b = \left(\frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2}\right)$.

A energia de ativação (E_a) foi determinada pela inclinação da equação de Arrhenius (2.5), logaritmando ambos os lados da expressão, tornando-a assim, uma forma linear logarítmica (Equação 3.29), o que possibilita a construção do gráfico da difusividade efetiva (D_{eff}) versus o inverso da temperatura absoluta em Kelvin ($1/T$). A energia de ativação foi calculada a partir do coeficiente angular da reta:

$$\ln D_{eff} = \ln D_o - \frac{E_a}{RT} \quad (3.29)$$

3.7. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DA SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA EM LEITO FLUIDIZADO

A Fotografia 4 ilustra o secador de leito fluidizado utilizado este trabalho descrito no item 3.4. Para avaliar a influencia do efeito que as variáveis independentes de secagem (isoladas e/ou combinadas) sobre as variáveis de resposta, foi proposto um planejamento 2^4 correspondendo a 16 corridas do planejamento fatorial e mais 4 corridas no ponto central, totalizando 20 corridas experimentais.



Fotografia 4. Secador de leito fluidizado utilizado neste trabalho

As variáveis operacionais (originais) do processo de secagem das sementes de linhaça foram: temperatura do ar de entrada (T), tempo de fluidização (t), velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) e a carga da semente (C_s) sobre as variáveis de respostas: teor de umidade final (X_f , %bs), rendimento em óleo (Rend, %) e Índices Oleoquímicos (IO) que foram subdivididos em: Índice de Acidez (IA), Índice de Saponificação (IS), Índice de Peróxido (IP), Viscosidade Cinemática (VC), Cromatografia Gasosa (CG), Índice de Refração (IR), Dienos Conjugados (DC).

As temperaturas do ar de secagem do planejamento estatístico para a secagem das sementes de linhaça foram 40, 60 e até o limite máximo de 80 °C, devido à possível auto-oxidação dos componentes de interesse contidos na amostra do óleo da linhaça. O tempo de secagem foi estipulado no intervalo 3, 4 e 5 horas de secagem. A faixa operacional velocidade de mínima fluidização para o ponto central foi de 0,85 m/s, este intervalo encontra-se entre o valor da velocidade de fluidização completa (0,7 m/s) e entre o valor em que o sistema começa apresentar características de regime turbulento, faixa fluidizável até o máximo que o soprador suporta (1,1 m/s). As cargas utilizadas no planejamento estatístico foram de 300, 400 e 500 g,

Na Tabela 13 estão representadas as variáveis originais e codificadas e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para o processo de secagem de sementes de linhaça em leito fluidizado. As 20 corridas experimentais foram realizadas de forma aleatória, com objetivo de minimizar o erro e estão sumarizadas na Tabela 14.

CAPÍTULO 3

Tabela 13. Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para secagem em leito móvel

Variáveis originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	1
Temperatura do ar (T)	(X ₁)	°C	40	60	80
Tempo de secagem (t)	(X ₂)	h	3	4	5
Velocidade de fluidização (U _f)	(X ₃)	m/s	0,7	0,85	1,1
Carga de sementes (Cs)	(X ₄)	g	300	400	500

O objetivo principal deste planejamento consiste em ajustar um modelo capaz de representar o relacionamento existente entre os experimentos realizados numa região centrada nas condições operacionais atuais, verificadas durante o processo de secagem das sementes de linhaça.

Tabela 14. Matriz de planejamento para secagem da semente de linhaça em leito fluidizado

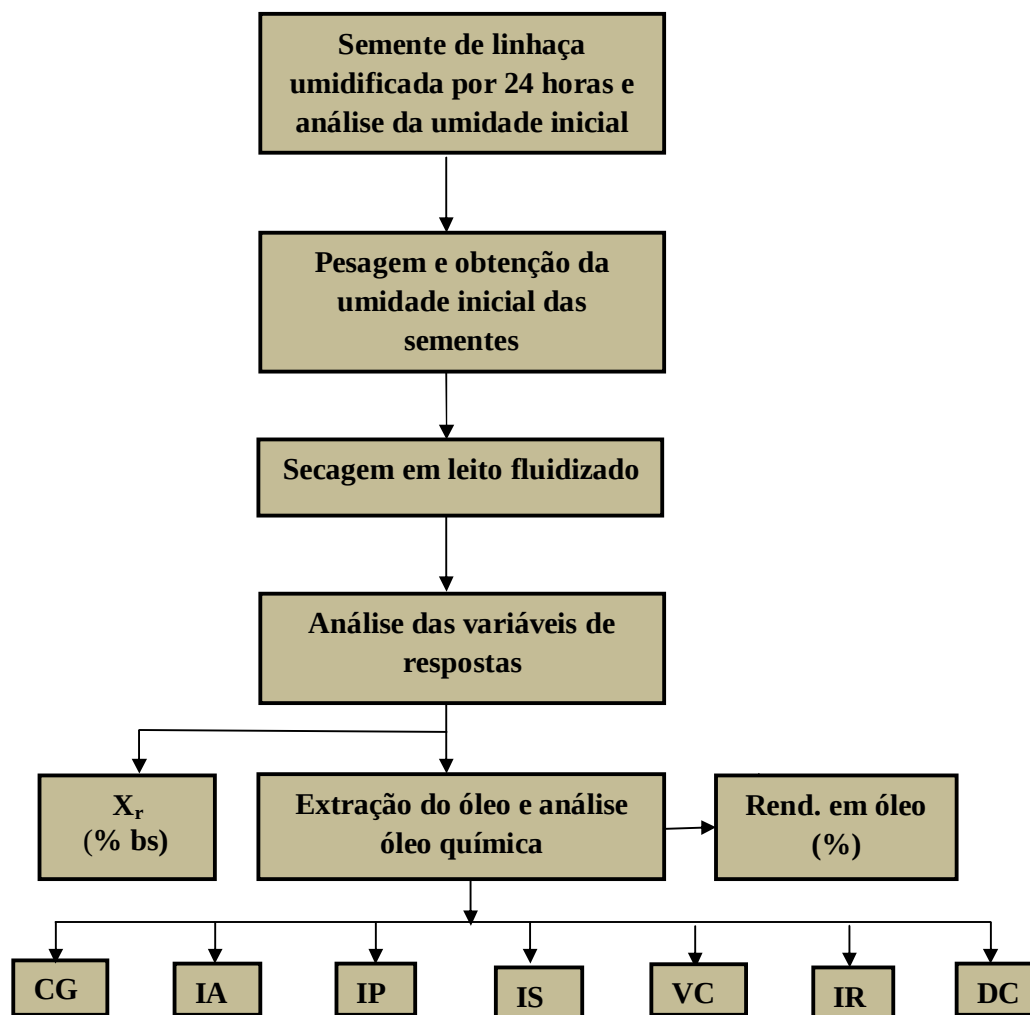
Corridas	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(X ₄)	X _r (% bs)	Rend (%)	IO
01	-	-	-	-	X _{r1}	Rend ₁	IO ₁
02	+	-	-	-	X _{r2}	Rend ₂	IO ₂
03	-	+	-	-	X _{r3}	Rend ₃	IO ₃
04	+	+	-	-	X _{r4}	Rend ₄	IO ₄
05	-	-	+	-	X _{r5}	Rend ₅	IO ₅
06	+	-	+	-	X _{r6}	Rend ₆	IO ₆
07	-	+	+	-	X _{r7}	Rend ₇	IO ₇
08	+	+	-	-	X _{r8}	Rend ₈	IO ₈
09	-	-	-	+	X _{r9}	Rend ₉	IO ₉
10	+	-	-	+	X _{r10}	Rend ₁₀	IO ₁₀
11	-	+	-	+	X _{r11}	Rend ₁₁	IO ₁₁
12	+	+	-	+	X _{r12}	Rend ₁₂	IO ₁₂
13	-	-	+	+	X _{r13}	Rend ₁₃	IO ₁₃
14	+	-	+	+	X _{r14}	Rend ₁₄	IO ₁₄
15	-	+	+	+	X _{r15}	Rend ₁₅	IO ₁₅
16	+	+	+	+	X _{r16}	Rend ₁₆	IO ₁₆
17	0	0	0	0	X _{r17}	Rend ₁₇	IO ₁₇
18	0	0	0	0	X _{r18}	Rend ₁₈	IO ₁₈
19	0	0	0	0	X _{r19}	Rend ₁₉	IO ₁₉
20	0	0	0	0	X _{r20}	Rend ₂₀	IO ₂₀

A interpretação dos resultados é baseada na análise de variância, obtida após a determinação experimental das variáveis de resposta e a análise estatística dos experimentos

visando encontrar um modelo representativo para os teores de umidade final, rendimento em óleo e índices óleo químicos foram realizados utilizando o aplicativo *Statistica*TM 7.0.

3.7.1. Procedimento experimental da secagem de semente de linhaça em leito fluidizado

As amostras da semente de linhaça foram secadas no secador de leito fluidizado, conforme a matriz de experimentos apresentada no item 3.7, Tabela 16. Foi feito um tratamento de umidificação artificial das sementes de linhaça, visando obter curvas e secagem mais representativas, dispostas em um vasilhame plástico e gotejadas com gotículas de água, armazenadas no freezer por 24 horas. Em cada corrida experimental foi realizada a sequência de atividades apresentada no Fluxograma 1 e nos itens seguintes explicados cada sequência do fluxograma.



Fluxograma 1. Sequências de atividades realizadas para a avaliação do processo de secagem de sementes de linhaça em leito fluidizado

- Semente de linhaça umidificada: Antes de cada corrida experimental as sementes de linhaça umidificadas foram retiradas do freezer e expostas ao ambiente até alcançar uma temperatura em torno de 26 °C, medido em um calorímetro.
- Pesagem e obtenção da umidade inicial das sementes: As massas das sementes a serem processadas, são determinadas experimentalmente, em balança eletrônica marca Filizola, modelo BP 15 com precisão de 0,01 g, de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 16. A obtenção da massa das sementes de linhaça, foi pesada em balança analítica marca GEAKA, modelo BG 8000 com precisão de 0,0001 g, é que foram levadas à estufa com circulação de ar forçada, a 105 ± 1 °C por 24 horas, para a determinação dos teores de umidade em base seca. Utiliza-se a estufa secadora-esterilizadora FABBE com regulador de temperatura, estável na faixa de 80 a 200 °C.
- Secagem: A secagem foi realizada em secador de leito fluidizado com as variáveis independentes de entrada estabelecidas conforme o planejamento estatístico sumarizado na Tabela 16.
- Análise das variáveis de respostas: Concluída a secagem do material, realizou-se a determinação do teor de umidade das amostras e extraiu-se o óleo graxo, quantificando-se o rendimento em óleo.
- Extração do óleo: A extração do óleo vegetal foi realizada em um aparelho tipo Soxhlet, (Fotografia 5 (A)) tendo hexano como solvente, em escala de laboratório, acoplado a um banho de circulação criostático (Marca Haake), de modo a manter a água de refrigeração no condensador do aparelho, circulando com temperatura média de 15 °C. A extração do óleo foi concluída em duas horas de operação, utilizando-se cerca de 30 g de amostra triturada em cada corrida experimental, sendo todas as análises realizadas em quadruplicata. Decorrido o tempo necessário, o óleo vegetal (ainda misturado ao solvente), foi retirado do Soxhlet e concentrado em um evaporador rotativo (Fotografia 5 (B), marca Heidolph, modelo Loborata 4000, na temperatura 40 °C, por cerca de 15 min.



(A)

(B)

Fotografia 5. Sistema de extração do óleo (A) e evaporação de solvente (B)

- Análises Oleoquímicas: Ao termino do processo de extração do óleo da semente de linhaça foram realizadas as seguintes análise oleoquímicas:

1. Índice de Acidez (IA) e Percentagem de Ácido Oléico (PAO)

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são freqüentemente descritos em termos de índice de acidez, podendo ser expresso em mL de solução normal por cento ou em gramas do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico. O índice de acidez é definido como o número de miligrama de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios

Para a determinação da acidez (Equação 3.30) e para a percentagem de ácido oléico (Equação 3.31), 2,0 g de cada amostra foram dissolvidas com 25 mL de solução neutra de éter-álcool (2:1), sendo adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína 1 %, com posterior titulação da mistura com a solução de hidróxido de sódio 0,1 N, até o aparecimento da cor rósea persistente por 30 segundos (ABNT, MB-2276).

$$IA \text{ (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot f \cdot 5,61}{P} \quad (3.30)$$

$$PAO \text{ (\% p/p)} = \frac{V \cdot f \cdot 100 \cdot 0,282}{P} \quad (3.31)$$

Onde: V- volume de mL de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação;

f - fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1 N;

P - número de grama da amostra;

5,61 - equivalente grama do hidróxido de potássio (solução 0,1 N);

0,282 - equivalente grama do ácido oléico

2. Índice de Saponificação (IS)

É definido como o número de miligrama de hidróxido de potássio (KOH), necessário para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de uma grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. As substâncias saponificáveis podem ser definidas como substâncias passíveis de serem transformadas em ésteres monoalquílicos na reação de transesterificação. O índice de saponificação varia de acordo com a natureza dos ácidos graxos que constituem o óleo vegetal e quanto menor for a massa molar do ácido graxos, maior será o seu índice de saponificação; para os óleos ou gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares.

O índice de saponificação do óleo de linhaça (Equação 3.31) foi determinado submetendo-se 2,0 g da amostra, adicionada de 20 mL de solução de hidróxido de potássio a 4% (p/p), ao aquecimento com refluxo, obtido pelo acoplamento do erlenmeyer contendo a amostra a um condensador. Deixou-se ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente 30 minutos). Após resfriar a amostra em banho de gelo, adicionaram-se gotas de solução de fenolftaleína, titulando-se com solução de ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa. O mesmo procedimento foi utilizado com o branco (AOCS Cd 3-25).

$$IS \text{ (mg KOH/g)} = \frac{V \cdot f \cdot 28}{m} \quad (3.31)$$

Onde:

V - diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações;

f - fator do ácido clorídrico 0,5 N;

m – massa da amostra em grama.

3. Índice de Peróxido (IP)

O Índice de peróxido (IP) é a maneira comum de detectar rancidez da gordura. A oxidação é um processo autocatalítico e desenvolve-se em aceleração crescente, uma vez iniciada. Fatores como temperatura, enzimas, luz e íons metálicos podem influenciar a formação de radicais livres. O radical livre em contato com oxigênio molecular forma um peróxido que, em reação com outra molécula oxidável, induza formação de hidroperóxido e outro radical livre. Os hidroperóxidos dão origem a dois radicais livres, capazes de atacar outras moléculas e formar mais radicais livres, dando assim uma progressão geométrica. As moléculas formadas, contendo o radical livre, ao se romperem formam produtos de peso molecular mais baixo (aldeídos, cetonas, álcoois e ésteres), os quais são voláteis e responsáveis pelos odores da rancificação (ADAMS, 1999). Segundo Malacrida e Jorge (2003), nos óleos ou gordura não deve ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g da amostra. Estes valores indicam uma baixa possibilidade de deteriorização oxidativa.

Para determinar o índice de peróxido (Equação 3.33), 5,0 g de cada amostra de óleo de linhaça foi dissolvido em 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2), com leve agitação, seguido de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto, sendo adicionado em seguida 30,0 mL de água destilada. Titulou-se a mistura com tiosulfato de sódio 0,1 N, em constante agitação, até o quase desaparecimento da cor amarela, quando se adicionou 0,5 mL de solução de amido 1 %, continuando a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Foi realizada também uma prova em branco nas mesmas condições descritas (AOCS Cd 8-53).

$$IP \left(\frac{\text{meq}}{1000\text{g}} \text{ de amostra} \right) = \frac{(A-B).f.N.1000}{P} \quad (3.33)$$

Onde:

A - número de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra;

B - número de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco;

N - normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

f - fator da solução de tiosulfato de sódio;

P - peso da amostra.

4. Massa Específica (ρ)

É a relação entre a massa e o volume da substância. Depende da composição da matéria-prima, e no caso dos óleos são ainda dependentes da variação nas cadeias dos ácidos graxos que os compõem, quanto menores as cadeias e mais saturadas, maior será a massa específica (BUENO, 2007).

Na determinação da massa específica do óleo da semente de linhaça foi utilizado um picnômetro de 10,0 mL da marca Pirex. Antes da determinação da massa específica o picnômetro foi lavado, seco e pesado. Em seguida, preencheu-se a amostra sobre o mesmo até que transbordasse. Na parte superior foi colocado um capilar próprio do aparelho. Secou-se o excesso de amostra e novamente fez-se a pesagem do picnômetro com amostra. Por diferença de peso e conhecendo-se o volume exato do aparelho foi possível calcular o valor da massa específica do óleo da semente de linhaça de acordo com Equação 3.34:

$$\rho = \frac{m_{\text{pic}} - m_{\text{pv}}}{V_{\text{pic}}} \quad (3.34)$$

Onde:

m_{pic} - massa do picnômetro cheio de óleo

m_{pv} - massa do picnômetro vazio

V_{pic} - volume do picnômetro corrigido

5. Viscosidade Cinemática (ν)

Segundo Moretto e Fett (1998), a viscosidade de um óleo aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação.

Para a determinação da viscosidade cinemática do óleo de linhaça utilizou-se o Viscosímetro de Cannon-Fenske, marca INCOMAP, modelo D-445, localizado no Laboratório de Reologia da FEQ/UFPA, de acordo com o método descrito pela ABNT (MB-293).

Foram colocados cerca de 7 mL de amostra no viscosímetro e determinado o tempo de escoamento desta amostra (em segundos) através de um capilar de 300 mm. A temperatura adotada para análise foi de 40 °C e a viscosidade foi calculada através da Equação 3.35:

$$\nu \text{ (cSt)} = K.t \quad (3.35)$$

onde :

ν - viscosidade cinemática (cSt);

K - constante do viscosímetro (0,25);

t - tempo de escoamento (s)

6. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia é um método físico de separação dos componentes de uma mistura, consistindo em duas fases em contato: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra se move através dela. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás. A fase estacionária é acondicionada na coluna, através do qual o gás de arraste irá fluir. A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. O componente da amostra cuja afinidade da fase estacionária for maior demorará mais tempo para ser eluído que aquele cuja interação é menor (LANÇAS, 1993).

O óleo da semente de linhaça, obtidos após a corrida experimental foi analisado por cromatografia gasosa, após obtenção dos ésteres metílicos dos ácidos graxos por esterificação com metóxido de sódio em metanol, conforme descrito por Khan e Scheinmann (1978). A cromatografia gasosa tem como objetivo comparar o perfil lipídico das amostras, a fim de identificar possíveis diferenças na qualidade lipídica dos óleos, dependendo da variação e do processamento a que foram submetidas às sementes de linhaça antes de processo de extração do óleo.

7. Índice de Refração (IR)

O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico.

O índice de refração da amostra do óleo da semente de linhaça foi determinado através de leitura direta em um refratômetro do tipo ABBE, marca A.KRÜSS, modelo AR 4,

acoplado a um banho termostático à temperatura de 40 °C, segundo a norma ABNT (MB 90-51).

8. Dienos Conjugados (DC)

Os teores de dienos conjugados dos óleos obtidos a partir da semente de linhaça foram determinados segundo a norma da AOCS Ti 1a-64 (1993), expressos como porcentagem de ácidos dienóicos conjugados. As amostras de óleo foram diluídas em iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), utilizando balões de 10 mL, de forma que a leitura das absorbâncias estivesse entre 0,2 e 0,8. As absorbâncias foram medidas em espectrofotômetro a 233 nm. Os teores de dienos conjugados foram calculados através da Equação 3.36.

$$\text{Dienos Conjugados (\%)} = 0,84 \left(\frac{A}{b \cdot c} - k_o \right) \quad (3.36)$$

Onde:

k_o - absortividade para grupos ácidos (0,03) ou ésteres (0,07);

A - absorbância a 233nm;

b - espessura da cubeta, em (cm);

c - concentração da amostra, em g/L.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA PARTÍCULA

4.1.1. Resultados da caracterização física e química

Na Tabela 15 são sumarizados os resultados obtidos da caracterização física da semente de linhaça *in natura*, a qual contém também os parâmetros estatísticos indicativos da variabilidade dos ensaios.

Tabela 15. Caracterização física de semente de linhaça *in natura*

Propriedade (Unidade)	Valor médio $\pm$ erro padrão da média ¹	Coefficiente de variação ² (%)
Massa específica real (g/cm ³)	1,2853 $\pm$ 0,0557	8,66
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,4884 $\pm$ 0,0004	0,38
Porosidade do leito (adim.)	0,4884 $\pm$ 0,0004	0,38
Esfericidade (adim.)	0,50 $\pm$ 0,00008 *	10,02*
	0,54 $\pm$ 0,00978 **	9,92 **
Diâmetro médio do sólido (μ m)	1738,7 $\pm$ 0,00049	0,49
Pureza (%)	0,85021 $\pm$ 0,0066	2,48
Peso de mil sementes (g)	0,5245 $\pm$ 0,0113	2,31
Ângulo de Repouso	3,9° $\pm$ 0,21	1,36

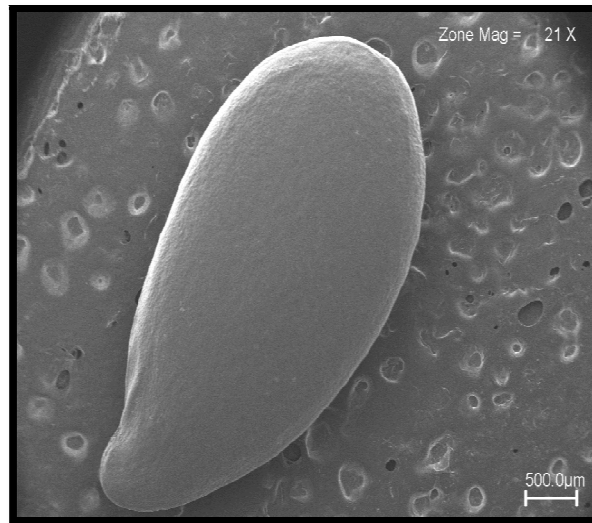
* (método de Peçanha e Massarani, 1986), ** (método de Mohsenin, 1970)

Os resultados apresentados na Tabela 15, segundo Gomes (1987), apresentam uma boa precisão para os ensaios de determinação das propriedades físicas das sementes de linhaça, por apresentarem baixos valores para o erro padrão da média e para as análises dos coeficientes de variação, abaixo do limite de 10 %, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito a produtos agrícolas.

A Fotografia 6 ilustra, através da análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a uniformidade da semente de linhaça *in natura* e o formato, de um elipsóide triaxial.

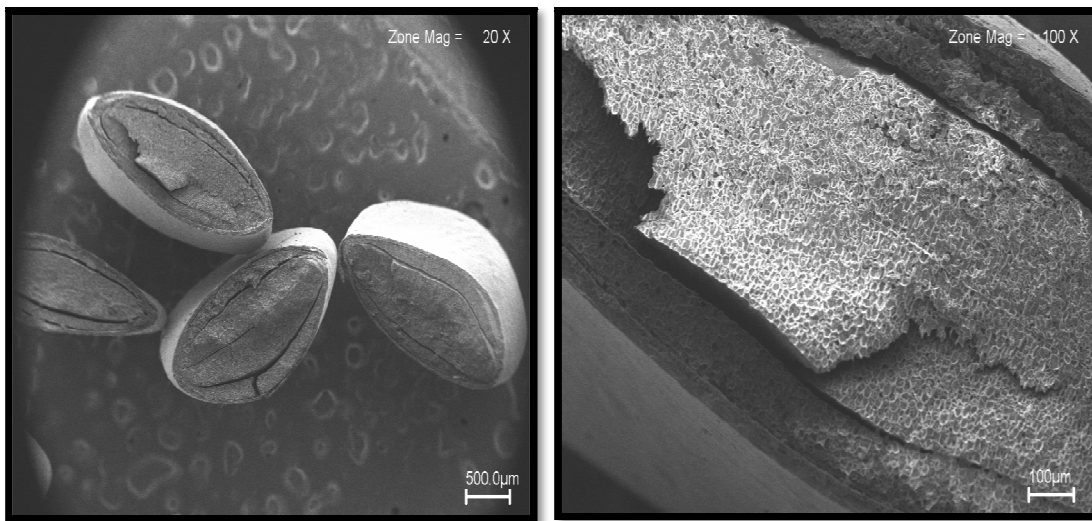
¹ Obtido de acordo com a equação $s(\hat{m}) = \frac{S}{\sqrt{N}}$ (Gomes, 1987).

² Obtido de acordo com a equação $C.V. = \frac{100 S}{\hat{m}}$ (Gomes, 1987).



Fotografia 6. Imagem da semente de linhaça *in natura* pelo método MEV-21X

A Fotografia 7 (A e B) ilustra dois cortes transversais da semente de linhaça *in natura*, analisados através do MEV, onde se observa principalmente na Fotografia 7 (B) a presença de canais intersticiais onde possivelmente é localizado o seu óleo vegetal.



A

B

Fotografia 7. Imagem do corte transversal das sementes de linhaça *in natura* pelo método do MEV com aumento de 20X (A) e 100X (B)

Os resultados da composição química, apresentados na Tabela 16, constituem valores médios de ensaios realizados e também apresentaram baixos valores para o erro padrão da

média e para o coeficiente de variação, confirmando a homogeneidade e linearidade dos ensaios experimentais das características químicas das sementes de linhaça.

Tabela 16. Resultados da caracterização química das sementes de linhaça *in natura*

Análise	Valor médio $\pm$ erro padrão da média	Coefficiente de variação (%)
Umidade (% b.s)	$6,9 \pm 0,04$	0,82
Proteína (%)	$21,43 \pm 0,24$	1,58
Resíduo Mineral Fixo (%)	$3,74 \pm 0,0001$	0,00001
Lipídios (%)	$28,89 \pm 0,16$	1,96

Com base nas propriedades físicas da semente de linhaça, diâmetro médio e massa específica, apresentadas na Tabela 15, foi identificado o tipo de partícula que caracteriza as sementes. No Gráfico 8 é apresentado o diagrama de Geldart (1986) simplificado para a classificação de partículas, em contato com ar caracterizado pela diferença de massa específica ($\rho_p - \rho_g$) pelo diâmetro médio da partícula (d_p). Verifica-se que as sementes de linhaça são classificadas como sendo partículas do grupo D, segundo Geldart (1986), indicando a utilização do leito de jorro para os processos em leitos dinamicamente ativos. Entretanto os experimentos conduzidos em leito fluidizado favoreceram o contato intenso sólido-fluido movimentando vigorosamente as partículas e descaracterizando a formação de caminhos preferenciais e/ou coalescência durante a fluidização.

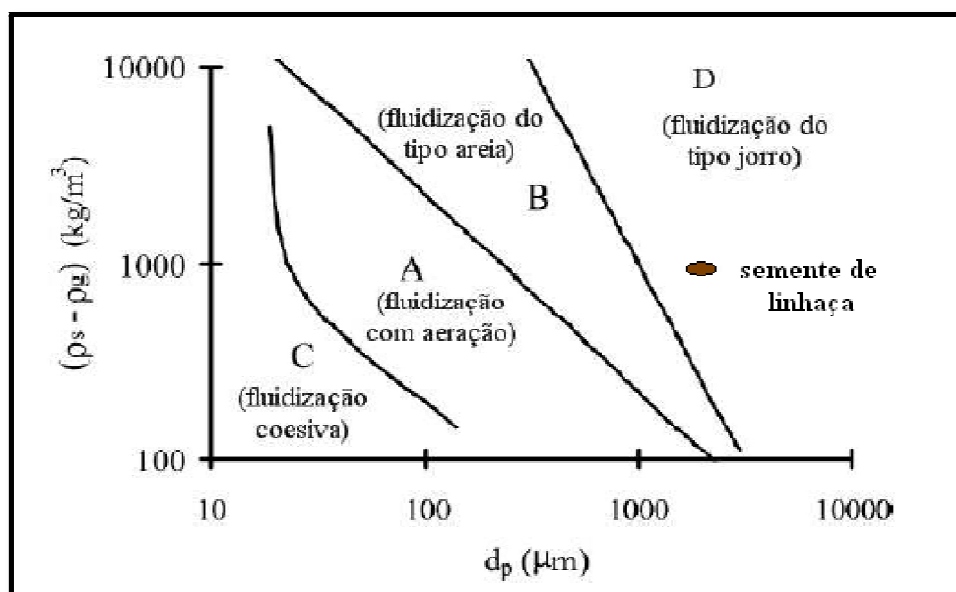


Gráfico 8. Diagrama de GELDART (1986) e classificação das sementes de linhaça *in natura*

Dados para sementes de linhaça

$$\rho_{Ar} = 1,1879 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_s = 1,2853 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_s - \rho_{Ar} = 1,2841 \text{ g/cm}^3$$

$$dp = 1738,7 \text{ } \mu\text{m ou } 1,7387 \text{ mm}$$

Grupo D: As partículas desse grupo têm diâmetro grande e/ou são muito densas; por isso na fluidização convencional deste tipo de partículas pode haver a formação de caminhos preferenciais, proporcionar baixa expansão do leito e baixa mistura de sólidos. Desta forma, partículas deste grupo são mais adequadas ao leito de jorro.

4.2. ESTUDO HIGROSCÓPICO DA SEMENTE DE LINHAÇA

4.2.1. Isotermas de dessorção das sementes de linhaça *in natura*

Os dados, obtidos experimentalmente, do equilíbrio de umidade de dessorção para as sementes de linhaça, nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C, são apresentados na Tabela 17 e representados graficamente no Gráfico 9, ajustado pelo modelo de GAB modificado.

Tabela 17. Dados de equilíbrio de dessorção para as sementes de linhaça *in natura*

40°C		60°C		80°C	
a_w (adim.)	Xeq (%bs)	a_w (adim.)	Xeq (%bs)	a_w (adim.)	Xeq (%bs)
0,063	3,63	0,036	2,25	—	—
0,112	3,92	0,109	2,26	0,105	1,86
0,316	5,37	0,293	4,00	0,260	3,30
0,433	6,39	0,421	4,57	0,411	3,87
0,710	8,92	0,673	6,20	0,652	5,26
0,747	10,69	0,745	8,58	0,763	7,79
0,823	13,29	0,802	10,14	0,789	8,39

As isotermas de dessorção de umidade para as sementes de linhaça, ilustradas no Gráfico 9 apresentam o formato sigmoidal, comportamento típico de isotermas do tipo II, de acordo com a teoria de BET (BRUNAUER, EMMET e TELLER, 1938), sugerindo a existência de umidades adsorvidas em multicamadas, característica de produtos agrícolas.

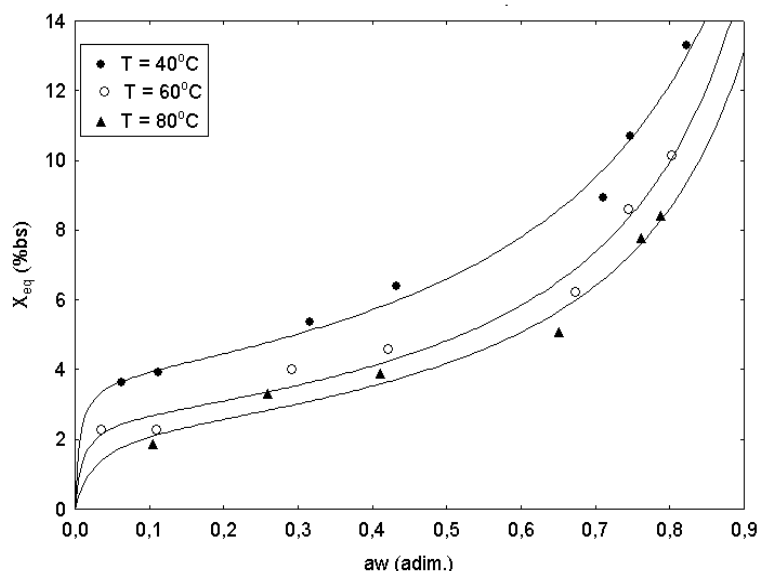


Gráfico 9. Isotermas de dessorção de umidade da semente de linhaça *in natura* a diferentes temperaturas ajustadas ao modelo GAB

Verifica-se também que o conteúdo de umidade de equilíbrio da dessorção da semente de linhaça decresceu, com o aumento da temperatura a uma atividade de água constante e, este comportamento é atribuído ao alto estado de excitação das moléculas de água em temperaturas elevadas, diminuindo as forças de atração entre as moléculas. Este comportamento também foi observado para outros produtos agrícolas (RESENDE *et al*; 2006; OLIVEIRA *et al.*; 2009).

Verifica-se também, no Gráfico 9, um comportamento exponencial das isotermas de dessorção para todas as temperaturas estudadas a partir de valores de atividade de água (a_w) de 0,6. Este comportamento sugere que a partir desse valor, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um considerável acréscimo na umidade de equilíbrio das sementes de linhaça comprometendo a qualidade das sementes nos locais de armazenamento em que a umidade relativa seja acima de 60 %.

Uma análise de regressão não linear foi realizada com os dados experimentais das isotermas de dessorção para as sementes de linhaça, utilizando os seis modelos matemáticos descritos na literatura e apresentado na Tabela 7 do item 3.2.3. Os valores obtidos para os parâmetros dos modelos ajustados nas diferentes temperaturas, bem como os respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (D), erro padrão da estimativa (e) e a análise dos gráficos da distribuição dos resíduos (dr) são sumarizados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das isotermas de dessecção para as sementes de linhaça

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros				R ² (%)	D (%)	e	dr
		<i>K₁</i>	<i>N₁</i>	<i>K₂</i>	<i>N₂</i>				
Peleg	40	7,703	0,288	21,364	6,472	99,72	3,40	0,056	A
	60	6,122	0,374	32,378	8,028	99,78	8,03	0,165	A
	80	5,437	0,406	39,843	10,03	99,70	4,10	0,084	A
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>					
Oswin modificado	40	4,324	0,009	2,899		98,32	5,16	0,133	T
	60	1,681	0,011	2,479		97,94	10,5	0,204	A
	80	2,933	0,004	2,275		98,22	7,31	0,139	A
Henderson modificado	40	0,0002	-7,53	1,272		88,94	42,8	0,795	T
	60	0,0001	-2,60	1,499		95,45	20,1	0,385	T
	80	0,0004	-0,58	0,997		84,13	30,8	0,576	T
Halsey modificado	40	4,310	-0,006	1,391		85,91	21,0	0,293	T
	60	-5,988	0,025	1,694		99,06	7,80	0,119	A
	80	-4,706	0,018	1,627		98,77	5,76	0,158	A
Chung-Pfost modificado	40	0,404	-313	0,291		97,30	10,8	0,177	T
	60	0,461	-333	0,352		96,36	14,7	0,281	A
	80	0,466	-353	0,363		97,03	10,4	0,169	A
		<i>Xm</i>	<i>K</i>	<i>C_G</i>					
GAB	40	3,78	0,862	192,9		99,42	3,65	0,061	A
	60	2,64	0,920	107,4		99,01	8,21	0,284	A
	80	2,33	0,914	40,53		99,41	8,16	0,137	A

A – Aleatório; T – Tendencioso

Com base na Tabela 18 observa-se que dentre os modelos matemáticos avaliados os que melhor descreveram os dados de dessecção de umidade das sementes de linhaça nas temperaturas de 40, 60 e 80°C foram os de GAB e Peleg por apresentar valores menores que 10% para o desvio médio relativo, coeficiente de determinação na ordem de 99 %, pequenos valores para o erro padrão da estimativa e distribuição de resíduos totalmente aleatórios. Comportamento semelhante foi observado, utilizando sementes como matéria prima, nos trabalhos de FARIA *et al.*; 1998 ; TOLABA *et al.*; 2004 e MOREIRA *et al.*; 2008. O gráfico que descreve o ajuste matemático do modelo de Peleg, nas três temperaturas de estudo, está apresentado no apêndice A (Gráfico A1).

No apêndice A são também apresentados os gráficos de distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessecção das sementes de

linhaça, nas temperaturas de 40, 60 e 80°C. Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais (Y) e os valores estimados (Y') para cada modelo.

Analisando-se os Gráficos A2, A3 e A4 do apêndice A, pode-se observar que os modelos de Peleg, GAB e Chung-Pfost modificado apresentaram distribuição de resíduos totalmente aleatórios para a dessorção da umidade da semente de linhaça em toda a faixa da temperatura estudada.

Já os modelos de Oswin modificado e Halsey modificado apresentaram comportamento satisfatório para os resíduos apenas nas temperaturas de 60 e 80°C, descrevendo adequadamente o processo de dessorção, porém é excluída a adequabilidade para estes modelos na temperatura de 40°C. Para o modelo de Henderson modificado os resíduos se comportaram totalmente tendencioso para as três temperaturas em questão.

Tendo em vista que o modelo de GAB tem uma base teórica, enquanto os outros modelos são empíricos e semi-empíricos (ADEBOWALE *et al.*; 2007), este modelo é amplamente aplicado para descrever isotermas de umidade de equilíbrio em gêneros alimentícios, e foi recomendado pelo Projeto Europeu COST'90 (Cooperação Européia em Investigação Científica e Técnica) (GARCÍA-PÉREZ *et al.*; 2008), utilizou-se este modelo para estimar as propriedades termodinâmicas das sementes de linhaça.

O valor do conteúdo de umidade da monocamada (X_m) é importante uma vez que pode ser relacionado com o início de uma série de reações químicas de deterioração dos grãos e também indica a quantidade de água que está fortemente ligada a sítios ativos de sorção. Geralmente é considerado como sendo o teor de água de equilíbrio onde o grão pode permanecer muito estável (BASTOS, 2009).

Verifica-se, portanto na Tabela 20, que os valores da umidade na monocamada (X_m) para o modelo de GAB diminuíram com o aumento da temperatura, variando de 3,78 a 2,33 % b.s, o que indica que as sementes de linhaça podem ser conservadas por longos períodos em umidades inferiores a 3,78 % bs de umidade relativa, levando em conta que abaixo desse nível a água não atua como solvente, sendo inerte sob o ponto de vista biológico.

4.2.2. Propriedades Termodinâmicas das sementes de linhaça *in natura*

4.2.2.1. Calor Isostérico de Dessorção

No Gráfico 10 é ilustrado o comportamento do calor integral de dessorção (Q_{st}), em função do conteúdo de umidade das sementes de linhaça. Observa-se uma diminuição de Q_{st}

com o aumento de X_{eq} (% bs) até valores próximos ao calor latente de vaporização da água pura ($\lambda_{vap} = 42,59$ kJ/mol).

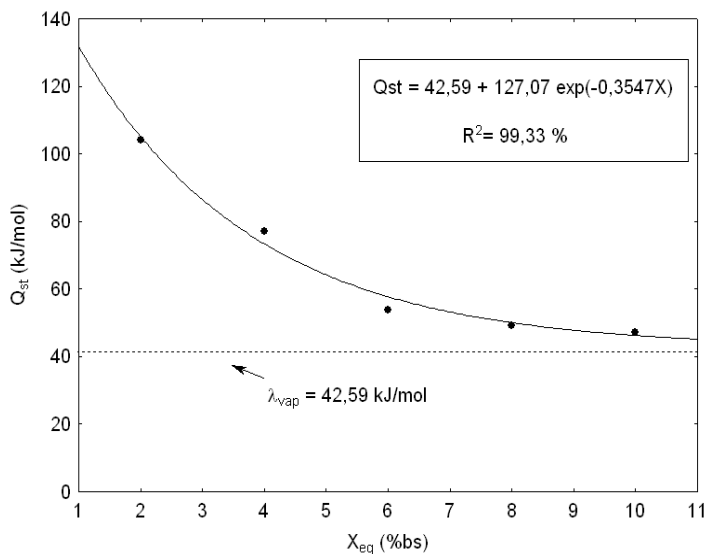


Gráfico 10. Calor Isostérico de sorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para a dessorção da semente de linhaça.

Este comportamento pode ser explicado, pois para alto conteúdo de umidade ocorre à saturação dos sítios de sorção e as moléculas de água passam a unir-se a superfície das partículas por tensão superficial ao invés do processo por adsorção física. Indicando também que para remover umidade até valores próximos ao conteúdo de umidade da monocamada (X_m) há a necessidade de um dispêndio de energia acima do calor latente de vaporização da água pura. Resultados semelhantes para a entalpia diferencial foram obtidos para sementes de melão (AVIARA e AJIBOLA, 2002), sementes de melancia (WANI *et al.*; 2006), sementes de pinhão (CLADERA-OLIVERA *et al.*; 2008), sementes de jambu (COSTA, 2010).

Segundo McMin e Magee (2003), o conhecimento da magnitude do calor isostérico de sorção, para um dado conteúdo de umidade, fornece uma indicação do estado da água que está sorvida no produto, além de servir como medida da estabilidade física, química e/ou biológica do alimento em condições específicas de armazenamento.

Os valores dos calores isostérico integral de dessorção, para as sementes de linhaça, na faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 2 a 10 % bs, variou de 104,17 a 47,24 kJ/mol, respectivamente. Este resultado mostrou que a energia necessária à remoção de umidade para valores abaixo do conteúdo da monocamada (3,78 % bs) é superior a energia liberada na adsorção de umidade no produto para os mesmos valores de umidade.

A Equação 4.1 representa o modelo matemático para os valores experimentais do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), em kJ/mol, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio X (% bs). Observa-se que a equação utilizada se mostrou satisfatória na descrição do fenômeno, apresentando elevada significância dos seus parâmetros e do coeficiente de determinação R^2 de 99,33%.

$$Q_{st} = 42,59 + 127,07 \exp(-0,3547X) \quad (4.1)$$

4.2.2.2. Entropia Diferencial

Os resultados para a entropia diferencial (S_d) para a dessorção de umidade de semente de linhaça, estão esquematizados no Gráfico 11, que ilustra um aumento de S_d (kJ/mol.K) em função de X_{eq} (% bs), ou seja, esta propriedade termodinâmica aumenta exponencialmente com o acréscimo do conteúdo de umidade de equilíbrio, indicando o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Rizvi (2005) afirma que este comportamento está associado ao fato que em valores mais baixos de umidade, as moléculas de água estão fortemente ligadas à superfície do sorbato e, portanto, têm baixo grau de liberdade resultando em baixa entropia de sorção. Já em altos valores de conteúdos de umidade, as moléculas de água são sorvidas em multicamadas proporcionando assim maior liberdade configuracional as mesmas e favorecendo a desordem do sistema, conseqüentemente aumentando a entropia de sorção.

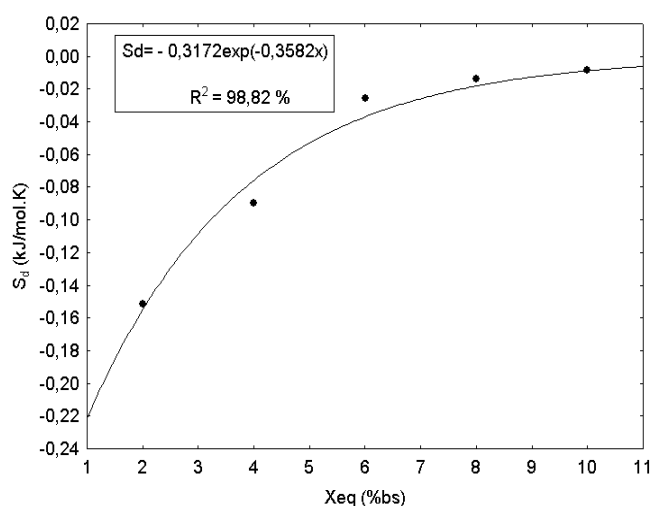


Gráfico 11. Entropia diferencial de dessorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio para as sementes de linhaça.

Al-Muhtaseb *et al.* (2004), afirmam também que a entropia diferencial de um alimento é proporcional o número de sítios de adsorção disponíveis em um determinado nível de energia e conforme ocorre a adsorção por parte do produto, os sítios ativos são sendo ocupados pelas moléculas de água, sendo que as entropias associadas aos sítios que ainda estão livres tornam-se cada vez menor.

O calculo deste tipo de energia é importante, uma vez que associada à entropia diferencial de dessorção resulta em energia livre Gibbs que é uma função termodinâmica de estado e representa a quantidade máxima de energia liberada em um processo a temperatura e pressão constante.

A Equação 4.2 representa a descrição matemática para os valores experimentais da entropia diferencial para as sementes de linhaça, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio, com R^2 de 98,82 % demonstrando a excelência do modelo proposto.

$$S_d = -0,3172 \exp (-0,3582X) \quad (4.2)$$

4.2.2.3. Teoria da Compensação Entalpia-Entropia

A teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética propõe a existência de uma relação linear entre a entalpia e entropia para produtos submetidos ao processo de sorção de água. No Gráfico 12 é mostrado a correlação linear entre q_{st} e S_d , para o processo de dessorção das sementes de linhaça, cujo R^2 foi de 99,91 %, indicando a existência da compensação química entre estes parâmetros termodinâmicos. A Equação 4.3 descreve a relação da regressão linear entre entalpia-entropia.

$$q_{st} = 394,29 S_d + (-0,1822) \quad (4.3)$$

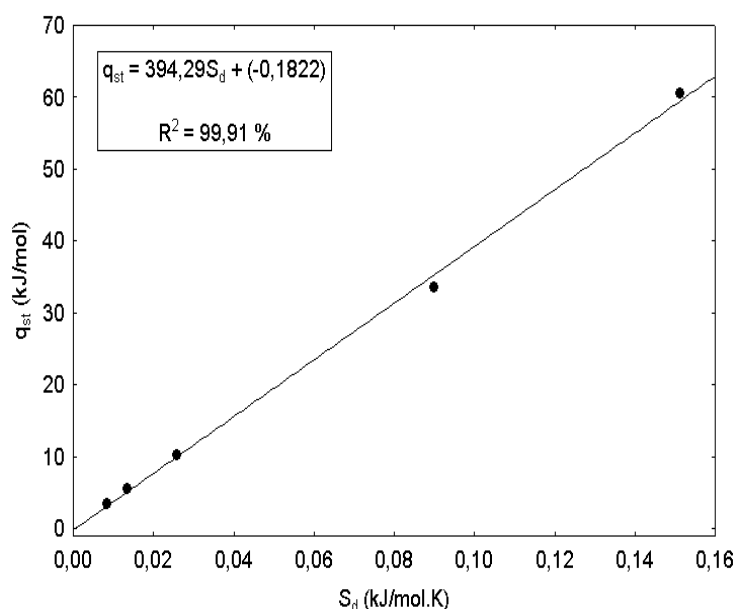


Gráfico 12. Correlação entre entalpia diferencial (q_{st}) e entropia diferencial (S_d) de dessorção para as sementes de linhaça

A temperatura média harmônica calculada com base na Equação 2.31 foi de 332,41 K e o coeficiente angular da Equação 2.30 correspondente à temperatura isocinética (T_B) foi de 394,29 K. Esta temperatura é maior que a média harmônica ($T_B > T_{hm}$) confirmando a compensação linear (KRUG *et al.*; 1976), indica que o processo de dessorção de umidade das sementes de linhaça é controlado pela entalpia. Resultados semelhantes foram obtidos por diversos pesquisadores (OLIVEIRA *et al.*; 2009; ASCHERI *et al.*; 2009; SHARMA *et al.*; 2009; COSTA, 2010).

Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre de Gibbs é um parâmetro indicativo da afinidade entre o alimento e a água, pois fornece informação sobre a espontaneidade ($G < 0$) ou não-espontaneidade ($G > 0$) do processo de sorção.

O valor estimado para a energia livre de Gibbs para o processo de dessorção de umidade das sementes de linhaça, cujo valor corresponde ao termo independente da Equação 2.30 foi de -0,182 kJ/mol. Segundo o ponto de vista termodinâmico, estes resultados ($G < 0$) indica que, para sementes de linhaça o processo de dessorção de água ocorre espontaneamente.

4.3. ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA DAS SEMENTES DE LINHAÇA

As curvas fluidodinâmicas das sementes de linhaça foram obtidas experimentalmente para as cargas de 300, 400 e 500g, na temperatura ambiente 26 °C, objetivando estimar a velocidade de mínima fluidização e avaliar a carga ideal de sementes para cada corrida experimental de modo a manter as condições fluidodinâmicas estáveis. As curvas foram determinadas avaliando-se a evolução da queda de pressão no leito em função da velocidade do gás e a velocidade de mínima fluidização (U_f) estimada a partir do ponto de inflexão na curva à velocidade de crescente (Richardson, 1971).

O Gráfico 13 descreve o comportamento fluidodinâmico das sementes de linhaça para as três diferentes cargas, observa-se que para todas as cargas analisadas é encontrado comportamento típico de uma curva de leito fluidizado conforme descrito em Kunii e Levenspiel (1991). No Apêndice C apresenta os dados para obtenção das curvas fluidodinâmica para as três cargas em estudo.

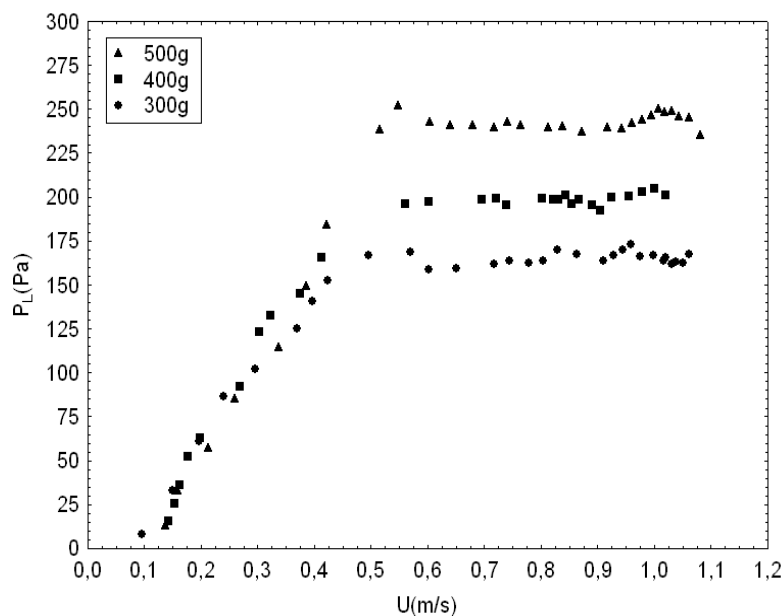


Gráfico13. Influência da carga na fluidodinâmica da semente de linhaça

A partir da análise da Tabela 19 é possível observar que a variação na velocidade de mínima fluidização apresenta um valor médio de $0,55 \pm 0,01$ m/s, indicando que o aumento das cargas de partículas exerce pouca ou quase nenhuma influencia sobre a velocidade de mínima fluidização, estando este resultado concordando com a literatura (GELDART, 1986).

A Tabela 19 apresenta os resultados experimentais e obtidos através de correlações da literatura para a velocidade de mínima fluidização, com as 3 diferentes cargas estudadas, para as sementes de linhaça, assim também como os respectivos desvios.

Tabela 19. Velocidade de mínima fluidização experimental e calculada por correlações da literatura para as sementes de linhaça

Carga (g)	U_{mf} Exp. (m/s)	Correlação para U_{mf} (m/s)					Desvio Relativo (%)				
		Eq. 3.6	Eq. 3.7	Eq. 3.8	Eq. 3.9	Eq. 3.10	Eq. 3.6	Eq. 3.7	Eq. 3.8	Eq. 3.9	Eq. 3.10
300	0,57	0,55	0,60	0,71	0,81	0,21	3,51	5,26	24,56	43,93	61,5
400	0,56	0,55	0,60	0,71	0,81	0,21	1,78	7,14	26,78	46,25	60,3
500	0,56	0,55	0,60	0,71	0,81	0,21	1,78	7,14	26,78	49,72	59,0

É possível observar na Tabela 19 que entre as correlações da literatura avaliada os modelos de Wen e Yu (1966) e Grece *et al.* (1992), representadas pelas Equações 3.6 e 3.7, respectivamente, apresentaram desvios menores que 10 %, para todas as massas de sementes, indicando que esses modelos descrevem satisfatoriamente os dados experimentais para velocidade de mínima fluidização.

Na Tabela 20 são sumarizados os parâmetros fluidodinâmicos obtidos em função das diferentes cargas avaliadas, onde se observa que a queda de pressão e a altura de mínima fluidização apresentaram comportamento diretamente proporcional a carga de sementes, o que era esperado já que a queda de pressão é proporcional ao peso de sólidos dividido pela área da seção transversal da coluna. Já a expansão e a porosidade do leito de sementes reduziram com o aumento das cargas de sementes, resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2000) e Costa (2010) no estudo da fluidodinâmica de celulose microcristalina e sementes de jambu em leito fluidizado, respectivamente.

Tabela 20. Parâmetros fluidodinâmicos para as diferentes cargas

Carga (g)	U_{mf} (m/s)	ε_{mf} (adim.)	ΔP_{mf} (Pa)	H_{mf} (cm)	E (%)
300	0,57	0,37	168,56	2,2	10
400	0,56	0,29	196,32	3,4	9,0
500	0,55	0,23	251,98	5,2	5

O Gráfico 14 ilustra uma curva típica de fluidização de sementes de linhaça para a carga de 400 g, demonstrado comportamento estável durante todo o processo de fluidização, ou seja, durante as etapas de velocidade crescente e decrescente de fluidização. Diante deste fator e também por fatores econômicos optou-se por realizar corridas de secagem com carga de sementes de 400 g.

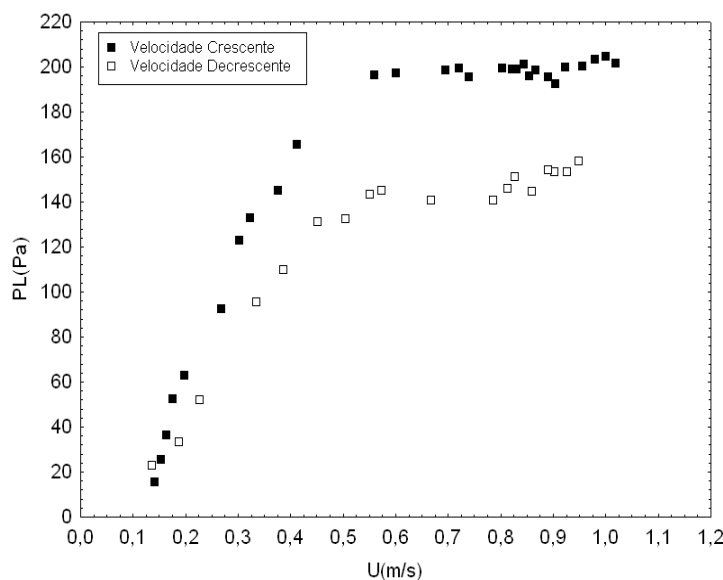


Gráfico 14. Comportamento fluidodinâmico de sementes de linhaça para a carga de 400g

Devido à necessidade de retirar pequenas amostras de dentro do leito durante as corridas de secagem em leito fluidizado para a construção das curvas de cinética de secagem, conforme descrito no item 3.4, alterações fluidodinâmicas poderiam ocorrer. Desta forma, visando avaliar tais alterações foram construídas curvas características (Gráfico 15), à temperatura ambiente, com a massa remanescente (aproximadamente 215 g) dos experimentos conduzidos a 40, 60 e 80 °C.

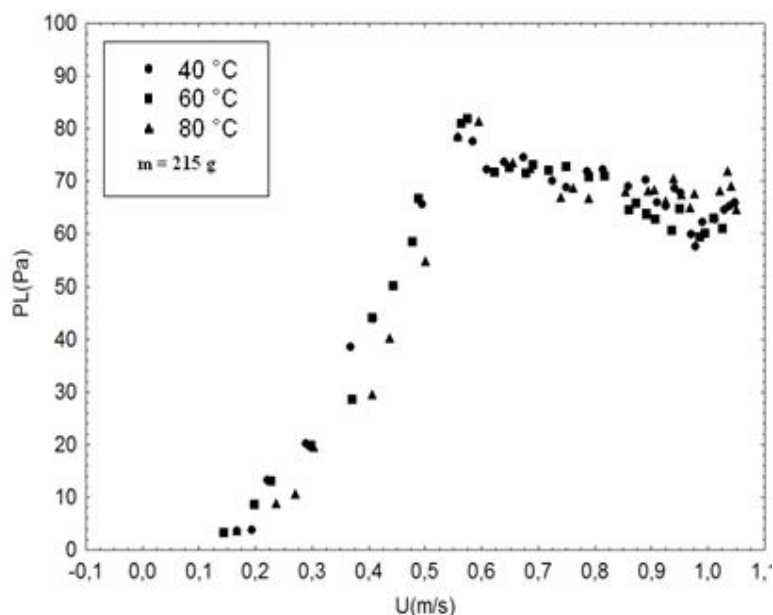


Gráfico 15. Comportamento fluidodinâmico das sementes de linhaça para a carga remanescente (215 g) da secagem em leito fluidizado

De acordo com o Gráfico 15 a velocidade de mínima fluidização não sofreu influência com a carga, tendo valor médio de $0,56 \pm 0,01$ m/s bem próxima ao valor encontrado para a velocidade de mínima fluidização para as cargas de 300, 400 e 500 g. Foi observado também o contato entre o sólido e o fluido favorecendo o movimento intenso das sementes sem formação de caminhos preferenciais, indicando assim que a retirada das amostras não alterou a fluidodinâmica do processo.

4.4. CINÉTICA DE SECAGEM EM LEITO FIXO E FLUIDIZADO PARA AS SEMENTES DE LINHAÇA

A partir dos resultados experimentais da secagem das sementes de linhaça em leito fixo e fluidizado foram construídas curvas de secagem (X_r versus t) necessárias ao estudo cinético. No Gráfico 16 estão apresentadas as curvas da secagem das sementes de linhaça para o leito fixo e fluidizado nas temperaturas de 40, 60 e 80°C ajustada ao modelo de Midilli *et al.* (2002).

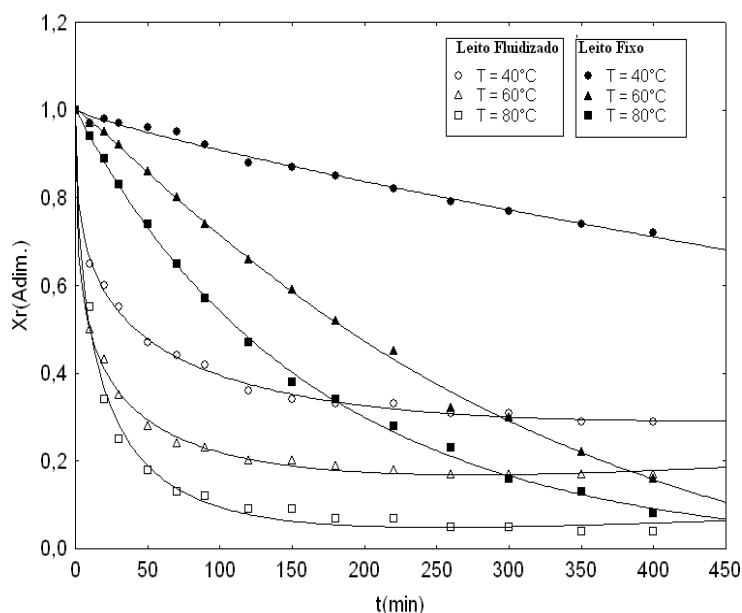


Gráfico 16. Comparação das curvas de cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado e fixo ajustados ao modelo de Midilli *et al.* (2002).

Nota-se a partir da análise das curvas de secagem das sementes de linhaça em leito fixo e fluidizado, que a umidade diminui continuamente com o tempo de secagem e com o aumento da temperatura do ar de secagem, concordando assim com os fundamentos teóricos da teoria de secagem (STRUMILLO e KUDRA (1986). Pode-se constatar o efeito significativo da temperatura sobre as curvas de secagem das sementes, ou seja, com o aumento da temperatura, ocorre maior taxa de remoção de água do produto, fato observado por diversos pesquisadores para inúmeros produtos agrícolas (Corrêa *et al.*; 2007; Mohapatra e Rao, 2005; Lahsasni *et al.*; 2004; Midilli *et al.*; 2002). Ainda de acordo com o Gráfico 16, percebe-se que a secagem das sementes de linhaça ocorre com maior eficiência no processo em leito fluidizado, alcançando a condição de equilíbrio com o ambiente com cerca de 150 min de operação, atingindo um conteúdo de umidade final de 4,29, 2,06 e 0,58 % bs para as temperaturas de 40, 60 e 80 °C, respectivamente. Observa-se também que no processo de secagem em leito fixo e fluidizado não há evidência período de taxa de secagem constante, sendo evidenciado apenas o período de taxa de secagem decrescente, típico de produtos agrícolas (Apêndice C), resultados semelhantes são encontrados nos trabalhos de Madhiyanon, Phila e Soponronnarit (2009), Srinivasakannan e Balasubramanian (2009) e Meziane (2011)

Estes resultados observados no sistema dinamicamente ativo para as sementes de linhaça sugerem que a secagem em leito fluidizado em relação ao leito fixo apresentou maior eficiência na remoção de umidade, ou seja, possibilitou alcançar altas taxas de transferência de calor e massa, intensa mistura de sólidos e consequentemente uniformidade na distribuição de temperatura no interior do leito.

Nas Tabelas 21 e 22 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros dos diferentes modelos matemáticos utilizados para avaliar o comportamento da secagem das sementes de linhaça em leito fixo e fluidizado e os valores dos parâmetros estatísticos: desvio médio relativo (D), coeficiente de determinação (R^2), análise dos gráficos da distribuição do resíduos (dr).

Tabela 21. Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das curvas de cinética de secagem das sementes de linhaça para leito fixo

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros				R^2 (%)	D (%)	dr
		a	b	K_1	K_2			
Henderson	40	0,492	0,505	$1,36 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-3}$	99,64	3,40	A
	60	0,518	0,517	$4,04 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	99,57	8,03	T
	80	0,895	0,109	$5,62 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$	99,99	4,10	A
		a	b	K	n			
Midilli <i>et al.</i>	40	1,0015	-0,00032	$2,00 \times 10^{-3}$	0,748	99,94	0,214	A
	60	1,0042	-0,00019	$2,26 \times 10^{-3}$	1,062	99,98	1,711	A
	80	1,0062	-0,00001	$7,35 \times 10^{-3}$	0,962	99,94	3,315	A
		n	a	K				
Page Modificado	40	0,9925	0,0290	$2,906 \times 10^{-2}$		99,56	0,754	A
	60	1,0344	0,0635	$6,359 \times 10^{-2}$		99,57	5,946	T
	80	0,9969	-0,0777	$-7,776 \times 10^{-2}$		99,99	3,307	T
		a	b	K				
Logaritmo	40	0,5897	0,4082	$1,62 \times 10^{-3}$		99,64	0,961	A
	60	1,3623	-0,3504	$2,49 \times 10^{-3}$		99,89	2,032	T
	80	0,9834	-0,0166	$6,29 \times 10^{-3}$		99,99	3,881	T
		a	K					
Henderson e Pabis	40	0,9927	$8,45 \times 10^{-4}$			99,56	0,752	A
	60	1,0345	$4,04 \times 10^{-3}$			99,57	5,915	T
	80	0,9970	$6,05 \times 10^{-3}$			99,83	2,937	A

A- aleatório, T – tendencioso

Tabela 22. Parâmetros dos modelos aplicados aos dados experimentais das curvas de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado

Modelos	Temperatura (°C)	Parâmetros				R ² (%)	D (%)	dr
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>K₁</i>	<i>K₂</i>			
Henderson	40	0,5115	0,4706	7,30x10 ⁻²	1,49x10 ⁻³	98,86	5,58	T
	60	0,2793	0,7076	1,70x10 ⁻³	9,15x10 ⁻²	99,22	6,46	A
	80	0,1837	0,8142	1,69x10 ⁻³	7,63x10 ⁻²	99,95	9,31	A
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>K</i>	<i>n</i>			
Midilli <i>et al.</i>	40	0,9993	0,00027	1,71x10 ⁻¹	0,383	99,87	3,271	A
	60	1,0005	0,00019	2,92x10 ⁻¹	0,376	99,99	2,933	A
	80	1,0044	0,00013	1,88x10 ⁻¹	0,577	99,99	8,705	A
		<i>n</i>	<i>a</i>	<i>K</i>				
Page Modificado	40	0,6776	-0,0586	5,860x10 ⁻²		81,37	17,89	T
	60	0,6469	0,0974	9,744x10 ⁻²		76,23	44,21	T
	80	0,9473	0,2083	20,835x10 ⁻²		96,48	65,19	T
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>K</i>				
Logaritmo	40	0,5984	0,3307	3,47x10 ⁻²		97,08	6,450	T
	60	0,7708	0,1981	6,69x10 ⁻²		98,39	11,99	T
	80	0,9062	0,0765	5,83x10 ⁻²		99,34	30,98	T
		<i>a</i>	<i>K</i>					
Henderson e Pabis	40	0,6776	3,43x10 ⁻³			81,37	16,83	T
	60	0,6497	9,49x10 ⁻³			76,25	44,10	T
	80	0,9473	4,34x10 ⁻²			96,48	61,20	T

A - aleatório, T – tendencioso

Com base na análise da Tabela 21, para o sistema de secagem em leito fixo, observam-se altas correlações dos modelos com os dados experimentais em todas as equações utilizadas. Já para o sistema em leito fluidizado (Tabela 22) o modelo de Midilli *et al.* (2002) foi único o que apresentou coeficiente de determinação (R²) superior a 99 % para todas as temperaturas avaliadas.

De acordo com Madamba *et al.* (1996), o coeficiente de determinação (R²), não constitui sozinho, um bom critério para a seleção de modelos não lineares; para isto, os valores para desvio médio relativo (D) e distribuição dos resíduos foram considerados. Os valores de D indicam o desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo (Kashani-Nejad *et al.*; 2007) e, segundo Mohapatra e Rao (2005), valores inferiores a 10 % são recomendados para a seleção de modelos.

Analisando o desvio médio relativo (D) nota-se que, para todas as temperaturas em estudo, o modelo de Midilli *et al.* (2002) obteve os menores valores dos ajustes para a cinética de secagem em leito fixo e em leito móvel, assim também os gráficos dos resíduos apresentaram-se todos aleatórios. Os gráficos dos resíduos tanto para o leito fixo como para o leito fluidizado encontram-se sumarizados no Apêndice B. Resultados semelhantes foram verificados em Reis *et al.* (2011); Correa *et al.* (2007); Martinazzo *et al.* (2007).

Pode-se observar para o leito fixo (Tabela 21) que o coeficiente de secagem K para o modelo de Midilli *et al.* (2002) aumentou com a temperatura. Segundo Madamba *et al.* (1996) o coeficiente K está relacionado com a difusividade efetiva no processo de secagem no período decrescente. De acordo com Brooker *et al.* (1992), o valor de K, varia com a temperatura de secagem e umidade inicial do produto. Fato este não observado para o leito fluidizado (Tabela 22), constata-se que o modelo de Midilli *et al.* (2002) não propiciou um comportamento uniforme do parâmetro K com o aumento da temperatura. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Radünz *et al.* (2011) ao avaliarem a cinética de secagem de carqueja (*Baccharis trimera*); Prato (2010) ao descrever a influência da secagem sobre compostos medicinais e de pungência ao gengibre (*Zingiber officinale*); Lima *et al.* (2007) ao caracterizar a secagem de polpa de facheiro (*Cereus squamosus*).

A difusividade efetiva foi obtida através dos dados experimentais de secagem das sementes de linhaça graficando os termos $\ln(X_r)$ versus tempo (min). Os valores encontrados para a difusividade efetiva para cada condição de secagem em leito fixo e fluidizado estão descritos na Tabela 23 e 24, respectivamente.

Tabela 23. Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) obtidos para a secagem das sementes de linhaça em leito fixo em função da temperatura

Temperatura (°C)	D_{eff} (m ² /s)	R ² (%)
40	3,360 x10 ⁻¹⁰	98,63
60	6,752x10 ⁻¹⁰	99,36
80	10,123 x10 ⁻¹⁰	99,79

Tabela 24. Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) obtidos para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado em função da temperatura

Temperatura (°C)	D_{eff} (m ² /s)	R ² (%)
40	6,983x10 ⁻¹⁰	99,36
60	14,151x10 ⁻¹⁰	99,57
80	27,490x10 ⁻¹⁰	99,05

Pode-se observar nas Tabelas 23 e 24 que a difusividade efetiva para as sementes de linhaça aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, sugerindo que, para menores temperaturas, as sementes de linhaça oferecem maior resistência interna ao transporte de água, resultando em menores coeficientes de difusão. Dessa forma, a elevação da temperatura do ar de secagem indica uma maior intensidade do fenômeno de migração de água do interior para a periferia da semente, estando de acordo com os seguintes pesquisadores Roberts *et al.* (2008); Resende *et al.* (2005); Babilis e Belessiotis (2004); Sharma e Prasad (2004). Os valores obtidos para difusividade efetiva (D_{eff}) das sementes de linhaça estão coerentes, pois segundo Zogzas *et al.* (1996), os valores de difusividade efetiva para produtos alimentícios se encontram na faixa de 10^{-11} a 10^{-9} m²/s.

A dependência do coeficiente de difusão com relação à temperatura do ar de secagem tem sido satisfatoriamente descrita pela equação de Arrhenius, onde a inclinação desta curva em relação aos termos $\ln D_{eff}$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T_a$) fornece a relação E_a/R , enquanto a sua interseção com o eixo y indica o valor de D_0 (Sacilik., 2007; Doymaz., 2007; Celma *et al.*; 2007; Goneli *et al.*; 2007). Os Gráficos 17 e 18 encontra-se a representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão para secagem em leito fixo e fluidizado, respectivamente.

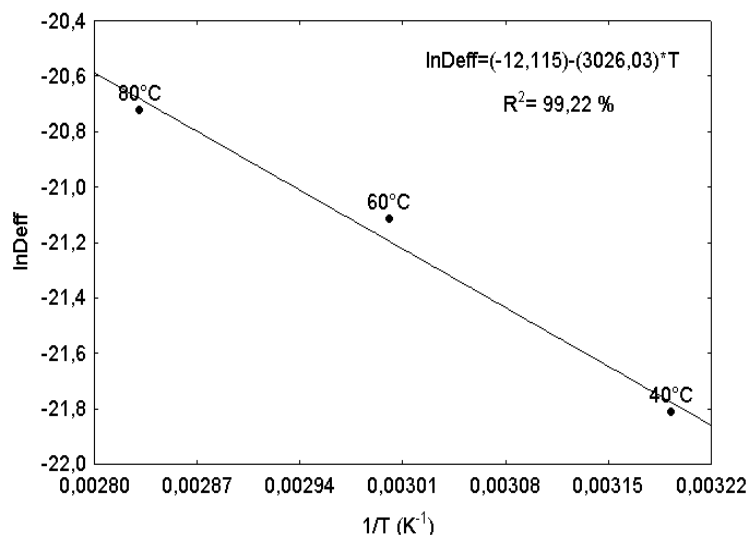


Gráfico 17. Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva (D_{eff}) e a temperatura absoluta na secagem da semente de linhaça em leito fixo

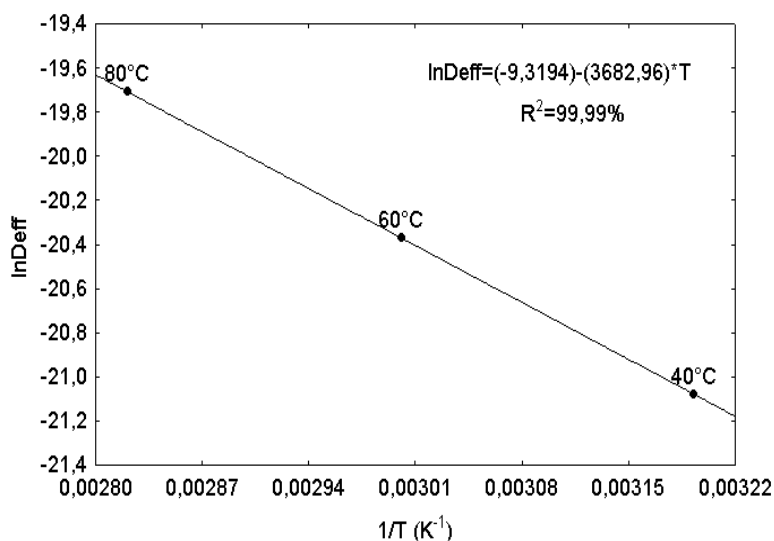


Gráfico 18. Representação de Arrhenius para a relação entre a difusividade efetiva (D_{eff}) e a temperatura absoluta a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado

Nos Gráficos 17 e 18 o ajuste linear obtido indica que houve a uniformidade de variação da difusividade das sementes de linhaça com a temperatura sendo o valor da variação do coeficiente de difusão obtido a 80°C, um pouco superior em relação às temperaturas de 40 e 60°C, fato explicado em razão da vibração molecular de água pois, segundo Goneli *et al.* (2007), a variação do coeficiente de difusão efetiva se dá com a elevação da temperatura, o que aumenta o nível de vibração molecular das moléculas de água e contribui para uma difusão mais rápida.

As Equações 4.4, 4.5 apresentam os parâmetros da expressão ajustada para o coeficiente de difusão das sementes de linhaças em leito fixo e para o leito fluidizado.

Leito fixo:

$$D_{eff} = 5,479 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-3026,027}{T}\right) \quad (4.4)$$

Leito fluidizado:

$$D_{eff} = 8,967 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-3682,963}{T}\right) \quad (4.5)$$

A energia de ativação (E_a) estimada para as sementes de linhaça para a secagem em leito fixo foi 25,15 kJ/mol e para secagem em leito fluidizado foi de 30,61 kJ/mol. Segundo Sharna e Prasad, (2004), termodinamicamente, energia de ativação representa a energia necessária para o rompimento da barreira que as moléculas de água encontram, durante o processo de secagem, ao migrarem do interior para a superfície do produto, sendo que energia de ativação mais baixa traduz-se em maior difusividade de água no produto. A redução na energia de ativação de um processo resulta de um aumento na energia média das moléculas, que fazem parte do processo.

4.5. RESULTADOS DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E A COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DA SEMENTE DE LINHAÇA BRUTO

O óleo bruto da semente de linhaça foi caracterizado em função de suas principais propriedades químicas (Tabela 25) e em relação a sua composição de ácidos graxos (Tabela 26).

Tabela 25. Caracterização química do óleo de linhaça bruto

Propriedades (unidade)	Resultados deste trabalho	Literatura
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,38	< 3 [*]
Índice de Peróxido (meq O ₂ /1000g)	12,58	até 15 ^{**}
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	188,32	188-196 [*]
Índice de Refração (adim.)	1,4788	1,477-1,482 [*]
Massa Específica (g/mL)	0,856	0,924-0,925 [*]
Porcentagem de ácido oléico (%)	17,05	-
Viscosidade Cinemática (cSt)	42,91	40 ^{***}
Dienos Conjugados (%)	0,231	-
Rendimento (%)	38,85	40 ^{****}

^{*}Campestre (2009);

^{**}Codex Alimentarius (2005);

^{***}Derksen *et al.* (1996);

^{****}Choo, Birch e Dufour (2007)

As análises químicas do óleo bruto das sementes de linhaça demonstraram-se coerentes com os encontrados na literatura, conforme mensurados na Tabela 25.

Na Tabela 26 é apresentada uma comparação dos valores obtidos para a composição em ácidos graxos das sementes de linhaça *in natura*, obtidas neste trabalho, com dois outros resultados referendados na literatura.

Tabela 26. Composição de ácidos graxos do óleo de linhaça bruto

Ácidos Graxos	Resultados deste trabalho (%)	Choo, Birch e Dufour (2007)	Prandhan et al. (2010)
Ácido Mirístico (14:0)	0,086	-	0,10
Ácido Palmítico (16:0)	6,849	6,47	7,60
Ácido Palmitoleico (16:1)	0,155	0,07	0,10
Ácido Esteárico (18:0)	88,01	2,85	4,10
Ácido Oléico (18:1)		17,22	16,10
Ácido Linoléico (18:2)		15,45	14,40
Ácido alfa-linolênico (18:3)		57,25	50,0
Ácido Araquidônico (20:0)	0,836	0,15	-
Ácido Elaídico (20:1)	0,482	0,16	-

Com a programação estabelecida neste trabalho para identificação e quantificação dos ésteres metílicos não foi possível quantificar isoladamente a percentagem os ácido 18:0, 18:1, 18:2 e 18:3. Entretanto, verificam-se, com base na Tabela 26, que os valores obtidos para a composição em ácidos graxos para óleo de linhaça, têm a mesma ordem de grandeza dos demais valores reportados na literatura, mesmo quando comparados à somatória dos ácidos 18:0, 18:1, 18:2 e 18:3 obtidos neste trabalho (88,01 %) com os encontrados por Choo, Birch e Dufour (2007) e Prandhan *et al.* (2010), 92,77 % e 84,60 %, respectivamente. As pequenas diferenças observadas na composição em ácidos graxos podem ser atribuídas, segundo Choo, Birch e Dufour (2007) e Moreto e Fett (1998), às diferenças quanto à variedade, à origem e às mudanças ambientais e de cultivo, além das condições prolongadas de armazenamento.

4.6. RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Tabela 27 está apresentada as variáveis originais e os valores das respostas obtidas na análise do processo de secagem em leito fluidizado de sementes de linhaça, conforme o planejamento estatístico proposto. Com os resultados obtidos, a partir da matriz de experimentos, realizou-se uma análise de variância, para identificar quais as variáveis independentes, isoladas ou combinadas, apresentavam significância ao processo e desta forma, propor modelos estatísticos descritivos para as respostas avaliadas.

Tabela 27. Matriz de Experimentos e os resultados experimentais para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado.

Corridas	Variáveis Originais				Variáveis Respostas							
	T (°C)	t (h)	U _f (m/s)	Cs (g)	X _r (adim.)	Rend. (%)	IA (mg KOH/g)	IP (meq O ₂ /1000g)	IS (mg KOH/g)	DC (%)	v (cSt)	IR (adim.)
01	40	3	0,7	300	0,24	35,75	3,08	34,85	145,71	0,341	8,17	1,4458
02	80	3	0,7	300	0,25	38,51	3,09	36,34	132,27	0,251	8,33	1,4234
03	40	5	0,7	300	0,3	31,74	4,81	15,56	163,35	0,315	10,58	1,4642
04	80	5	0,7	300	0,05	34,01	6,15	24,36	135,63	0,557	9,24	1,4627
05	40	3	1,1	300	0,21	31,85	3,03	16,56	126,02	0,272	10,61	1,4635
06	80	3	1,1	300	0,13	37,41	5,82	34,17	152,83	0,271	10,04	1,4641
07	40	5	1,1	300	0,27	31,82	6,73	36,54	160,46	0,262	17,77	1,4672
08	80	5	1,1	300	0,05	34,73	7,89	38,14	141,99	0,455	8,24	1,4592
09	40	3	0,7	500	0,5	38,86	3,86	31,13	133,09	0,434	9,39	1,4458
10	80	3	0,7	500	0,06	37,24	5,70	14,50	127,30	0,273	10,82	1,4653
11	40	5	0,7	500	0,26	33,31	3,85	41,38	142,27	0,341	9,14	1,4492
12	80	5	0,7	500	0,03	35,50	7,48	40,51	158,50	0,578	10,14	1,4612
13	40	3	1,1	500	0,28	37,19	3,54	20,57	163,37	0,265	9,80	1,4632
14	80	3	1,1	500	0,05	35,88	3,55	30,20	107,27	0,321	15,65	1,4685
15	40	5	1,1	500	0,34	32,12	3,56	16,62	146,84	0,268	9,32	1,4613
16	80	5	1,1	500	0,12	32,68	5,20	20,48	137,94	0,345	12,05	1,4645
17	60	4	0,85	400	0,2	34,86	3,57	39,08	125,93	0,261	13,38	1,4671
18	60	4	0,85	400	0,16	36,32	3,44	30,15	147,24	0,341	9,82	1,4452
19	60	4	0,85	400	0,2	39,07	4,00	39,85	144,37	0,251	10,46	1,4627
20	60	4	0,85	400	0,20	36,84	3,71	29,08	137,71	0,315	10,77	1,4616

CAPÍTULO 4

O comportamento qualitativo das variáveis independentes e suas interações nas variáveis de respostas significativas é representado através dos gráficos de Pareto (Gráfico 19 a 25), que descrevem os efeitos estimados padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão) que cada variável exerce na resposta avaliada. A linha vertical que corta os efeitos é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula, devendo assim ser considerados, para a avaliação das respostas, apenas os efeitos localizados a direita desta reta.

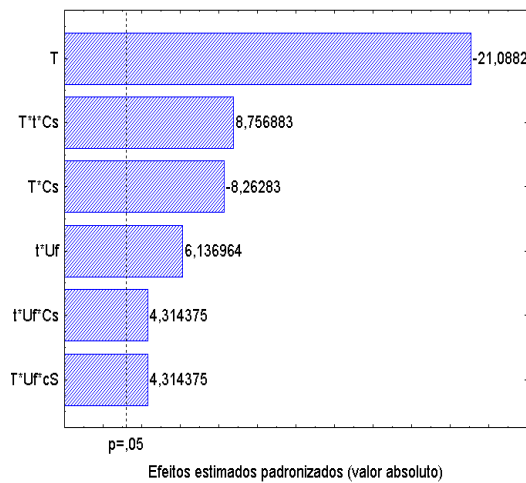


Gráfico 19. Diagrama de Pareto para a variável Xr

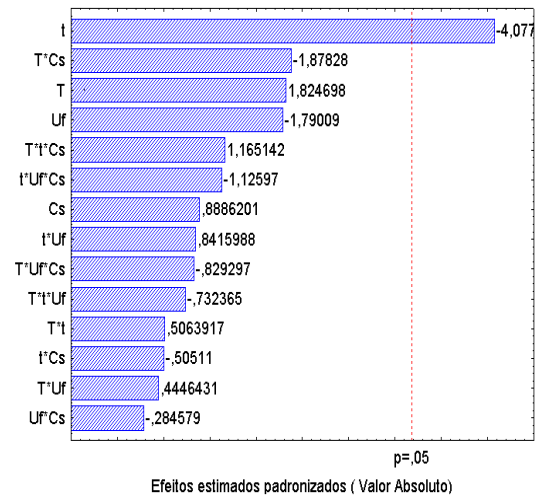


Gráfico 20. Diagrama de Pareto para a variável Rend

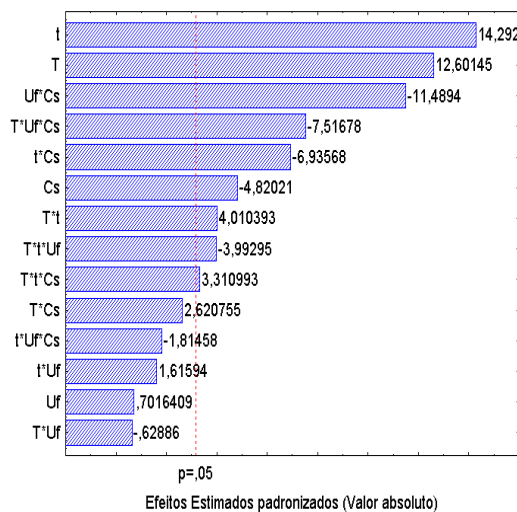


Gráfico 21. Diagrama de Pareto para a variável IA

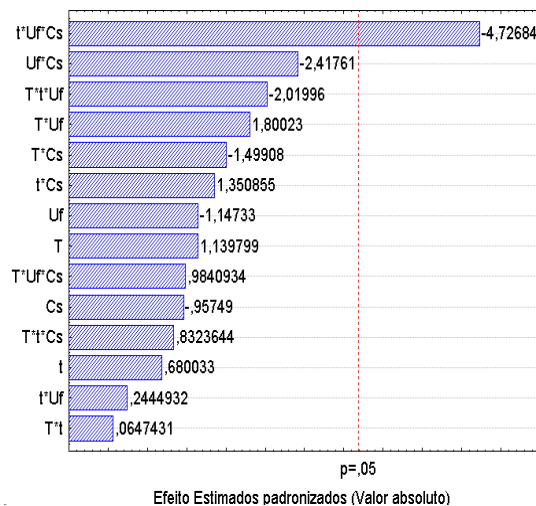


Gráfico 22. Diagrama de Pareto para a variável IP

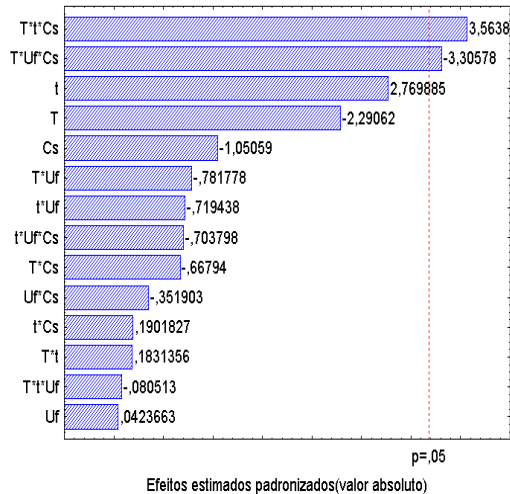


Gráfico 23. Diagrama de Pareto para a variável IS

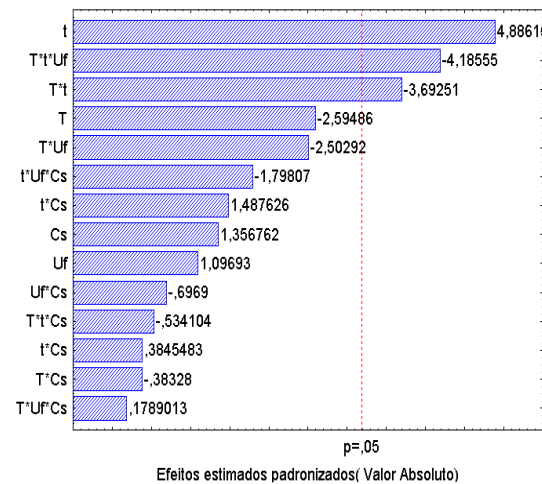


Gráfico 24. Diagrama de Pareto para a variável DC

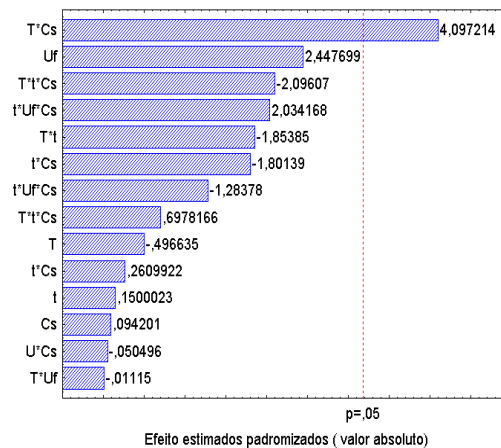


Gráfico 25. Diagrama de Pareto para a variável v

No Gráfico 19 é observado a influencia mais significativa da variável isolada temperatura do ar (T) na resposta X_r , para 95% de confiança ($P \leq 0,05$), diminuindo o conteúdo de umidade final das sementes de linhaça, quando esta passa do nível mais baixo (40°C) para o nível mais alto (80°C). Também nota-se que a combinação binária da variável temperatura e carga de semente (Cs) causa um efeito negativo sobre a resposta. Este resultado está de acordo com os fundamentos da literatura, no que diz respeito à eficiência de secagem, pois a remoção de umidade em leito fluidizado é favorecida pelas altas taxas de transferência de calor e massa, consequentemente facilitando a retirada de umidade por processos difusivos ou por capilaridade, uma vez que a taxa de secagem é diretamente proporcional à temperatura em processos convectivos (Strumillo e Kudra, 1986)

O diagrama de Pareto para o rendimento em óleo de sementes de linhaça (Gráfico 20) ilustra o quanto o variável individual tempo (t) influi negativamente sobre esta resposta, quando submetidos à secagem em leito fluidizado, ou seja, quando esta passa do nível mais baixo (3h) para o nível mais alto (5h). O mesmo efeito negativo é observado no Gráfico 22 com a interação $t.U_f.Cs$ para a variável de resposta Índice de Peróxido, quando estas variáveis combinadas mudam do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+).

Com relação aos parâmetros de qualidade, índice de acidez (IA) e dienos conjugados (DC), ilustrados nos gráficos de Pareto 21 e 24, respectivamente, é observado que a variável isolada tempo de secagem (t) é o parâmetro que influencia positivamente nestas respostas, indicando assim que o óleo vegetal obtidos das sementes de linhaça, após submetidas a secagem em leito fluidizado, pode ter sofrido formação de produtos primários da oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) e estes produtos primários ao combinarem-se por rearranjo ou cisão também podem ter formados produtos secundários (epóxidos, voláteis e não voláteis e polímeros), resultando assim no aumento da IA e consequentemente da viscosidade. Tais resultados são confirmados também pela análise de dienos conjugados, já que o mesmo consiste em avaliar as alterações sofridas pelo óleo, no período de indução e na fase de aumento acentuado de hidroperóxido, onde foi observado um aumento deste parâmetro com a variável tempo (t) de secagem.

Já o comportamento da variável índice de saponificação (IS), ilustrada no Gráfico 23, demonstra que a combinação das variáveis $T.t.Cs$ influi positivamente sobre este parâmetro, ou seja, nesta condição experimental, indica a necessidade de uma quantidade de álcali maior para neutralizar um grama de ácido graxo, confirmando o aumento proporcional da acidez do óleo com a temperatura e o tempo de secagem. O mesmo não é observado para a combinação $T.U_f.Cs$, pois apresenta um efeito negativo sobre a variável em questão.

Entretanto, tais efeitos, discutidos até o momento, não podem ser interpretados, somente com relação ao diagrama de Pareto e/ou com os efeitos estimados, pois o erro padrão é calculado com apenas 3 graus de liberdade, tornando este parâmetro pouco confiável, havendo, portanto a necessidade da confirmação desta análise com base na análise da variância (ANOVA). Sendo assim, foram propostos modelos matemáticos e avaliada a sua adequabilidade para cada variável de resposta estatisticamente influenciada pelas variáveis do processo.

4.6.1. Análise da variável de resposta X_r

A Tabela 28 (ANOVA), para a variável de resposta X_r , foi gerada desconsiderando os efeitos não significativos, o que favoreceu a inexistência de falta de ajuste e também a estimativa de um coeficiente de determinação satisfatório ($R^2 = 0,9064$). A análise da ANOVA confirma a influência da variável isolada X_1 e das combinações de X_1X_4 , X_2X_3 , $X_1X_2X_4$, $X_1X_3X_4$ e $X_2X_3X_4$, pois apresentam menores probabilidades de estarem dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta), para um nível de confiança de 95%.

Tabela 28. Análise da Variância (ANOVA) para a variável de Resposta X_r

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X_1	0,177885	1	0,177885	444,7136	0,000233
X_1X_4	0,027310	1	0,027310	68,2743	0,003712
X_2X_3	0,015065	1	0,015065	37,6623	0,008701
$X_1X_2X_4$	0,030673	1	0,030673	76,6830	0,003136
$X_1X_3X_4$	0,007446	1	0,007446	18,6138	0,022936
$X_2X_3X_4$	0,007446	1	0,007446	18,6138	0,022936
Falta de Ajuste	0,023657	10	0,002366	5,9143	0,085182
Erro puro	0,001200	3	0,000400	-	-
Total SS	0,267100	19	-	-	-

$R^2=0,9064$

Um modelo estatístico foi proposto para a variável, com base nas variáveis estatisticamente significativas. Sendo descrita pela Equação 4.6, em função das variáveis codificadas com significância para o ajuste proposto.

$$X_r(\text{adim.}) = 0,258 - 0,0013X_1 - 7 \cdot 10^{-6}X_1X_4 - 3 \cdot 10^{-6}X_2X_3 - 2 \cdot 10^{-8}X_1X_2X_4 + 10^{-9}X_1X_3X_4 + 10^{-7}X_2X_3X_4 \quad (4.6)$$

Onde as variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 e X_4 estão relacionados às variáveis originais, conforme as Equações 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

$$X_1 = \frac{T - 60}{20} \quad (4.7)$$

$$X_2 = t - 4 \quad (4.8)$$

$$X_3 = \frac{U_f - 0,85}{0,2} \quad (4.9)$$

$$X_4 = \frac{C_s - 400}{100} \quad (4.10)$$

Da comparação entre os valores normais esperados e os resíduos para a variável de resposta razão de umidade (final e inicial), observado no gráfico de normalidade Gráfico 26, é observado que a maioria dos pontos está próximo da reta. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

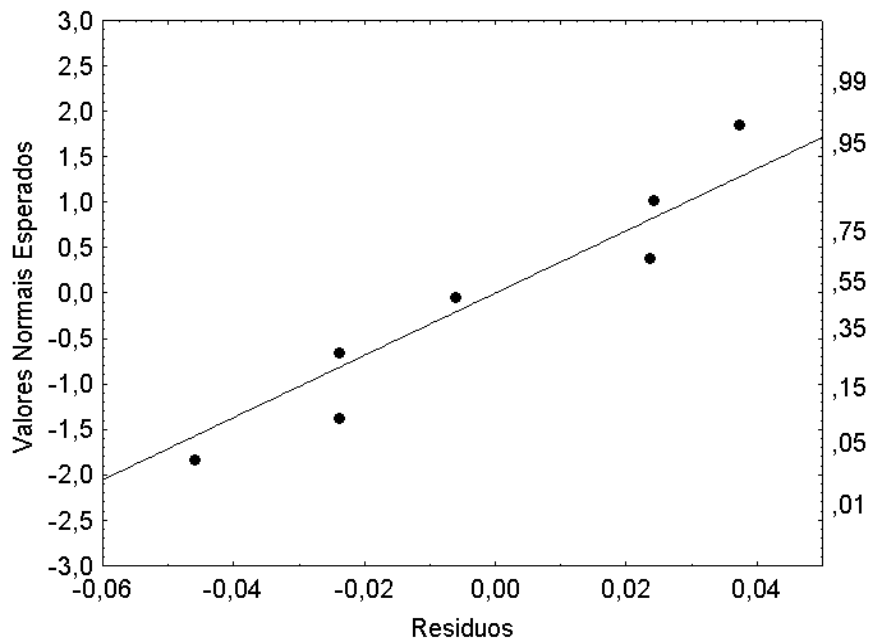


Gráfico 26. Gráfico normal dos resíduos para resposta Xr

4.6.2. Análise da variável de resposta Rend.

Para a variável de resposta Rendimento em óleo, verifica-se sua sensibilidade somente da variável do processo tempo, por apresentar influência significativa, demonstrando que o efeito desse parâmetro deve ser considerado para avaliação da referida resposta (Tabela 29).

Com base na estatística Pr, para o nível de 95% de confiança, confirma-se à influência da variável isolada X_2 , por ser a única variável a apresentar menor probabilidade de estar dentro da região de hipótese nula.

Tabela 29. Análise da Variância (ANOVA) para a variável de resposta Rendimento

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁	10,1500	1	10,15003	3,32952	0,165543
X ₂	50,6794	1	50,67939	16,62442	0,026637
X ₃	9,7687	1	9,76871	3,20444	0,171373
X ₄	2,4072	1	2,40723	0,78965	0,439666
X ₁ X ₂	0,7817	1	0,78173	0,25643	0,647452
X ₁ X ₃	0,6027	1	0,60271	0,19771	0,686700
X ₁ X ₄	10,7549	1	10,75491	3,52795	0,156961
X ₂ X ₃	2,1592	1	2,15921	0,70829	0,461807
X ₂ X ₄	0,7778	1	0,77778	0,25514	0,648252
X ₃ X ₄	0,2469	1	0,24688	0,08099	0,794480
X ₁ X ₂ X ₃	1,6351	1	1,63509	0,53636	0,516976
X ₁ X ₂ X ₄	4,1385	1	4,13850	1,35756	0,328183
X ₁ X ₃ X ₄	2,0965	1	2,09655	0,68773	0,467758
X ₂ X ₃ X ₄	3,8649	1	3,86487	1,26780	0,342122
Falta de Ajuste	0,9956	2	0,49781	0,16330	0,856410
Erro puro	9,1455	3	3,04849	-	-
Total SS	112,7705	19	-	-	-

R²=0,9101

Um modelo estatístico (Equação 4.11), foi proposto para a variável Rendimento, com base na única variável estatisticamente significativa, em função da variável codificada X₂ (Equação 4.8) com significância para o ajuste proposto.

$$\text{Rend}(\%) = 36,54 - 0,046X_2 \quad (4.11)$$

O modelo descrito pela Equação (4.11) representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9101$ (Tabela 29), pode ser considerado muito bom, em se tratando de produto natural.

Dessa forma, verifica-se para o modelo proposto não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{2,3} = 0,1633$) é menor do que o valor de F_{tabelado} ($F_{2,3} = 9,55$), para 95 % de confiança.

O Gráfico 27, mostra a distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade, podemos observar que há resíduos afastados, mas por apresentar um o valor de $R^2 = 0,9101$, esta análise estatística se mostrou satisfatório aos dados experimentais dentro da região estudada. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos

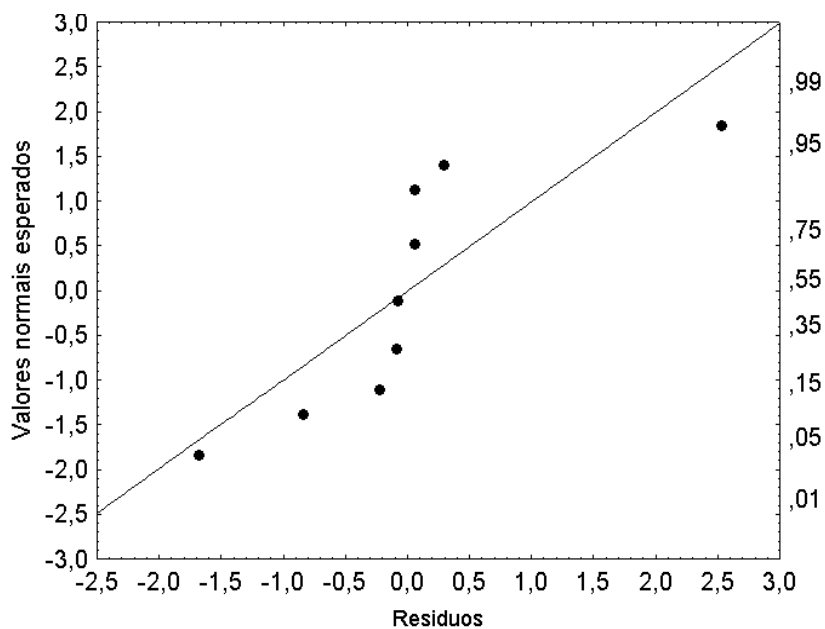


Gráfico 27. Gráfico normal dos resíduos para resposta Rendimento

4.6.3. Análise da variável de resposta Índice de Acidez

De acordo com a Tabela 30, ANOVA, verifica-se sua sensibilidade diante das variáveis de processo isoladas X_1 , X_2 e X_4 , assim como as combinações X_3X_4 , X_2X_4 , $X_1X_3X_4$, $X_1X_2X_3$ e $X_1X_2X_4$.

Tabela 30. Análise de Variância (ANOVA) para a variável de resposta Índice de Acidez

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X_1	9,15727	1	9,15727	158,7965	0,001078
X_2	11,77948	1	11,77948	204,2684	0,000742
X_3	0,02839	1	0,02839	0,4923	0,533436
X_4	1,33985	1	1,33985	23,2344	0,017012
X_1X_2	0,92747	1	0,92747	16,0833	0,027819
X_1X_3	0,02281	1	0,02281	0,3955	0,574064
X_1X_4	0,39608	1	0,39608	6,8684	0,078950
X_2X_3	0,15058	1	0,15058	2,6113	0,204525
X_2X_4	2,77398	1	2,77398	48,1036	0,006146
X_3X_4	7,61238	1	7,61238	132,0067	0,001415
$X_1X_2X_3$	0,91942	1	0,91942	15,9436	0,028138
$X_1X_2X_4$	0,63218	1	0,63218	10,9627	0,045358
$X_1X_3X_4$	3,25828	1	3,25828	56,5019	0,004879
$X_2X_3X_4$	0,18988	1	0,18988	3,2927	0,167224
Falta de Ajuste	0,97431	2	0,48715	8,4478	0,058553
Erro puro	0,17300	3	0,05767	-	-
Total SS	44,19202	19	-	-	-

$R^2=0,9740$

Diante das variáveis mais significativas é proposto um modelo estatístico para a variável de resposta Índice de Acidez do óleo da semente de linhaça, descrita pela Equação 4.11.

$$\begin{aligned} \text{IA} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) = & 3,51 + 0,015X_2 + 2,4 \times 10^{-4}X_1X_3 + 1,5 \times 10^{-4}X_1X_4 \\ & + 1,6 \times 10^{-4}X_2X_3 - 1,89 \times 10^{-4}X_2X_4 - 2 \times 10^{-6}X_1X_2X_3 \\ & + 10^{-6}X_1X_2X_4 - 3 \times 10^{-6}X_1X_3X_4 \end{aligned} \quad 4.11$$

Onde as variáveis codificadas X_1 , X_2 , X_3 e X_4 são descritas pelas Equações 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, respectivamente.

O modelo proposto pela Equação 4.11 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9740$ (Tabela 30), pode ser considerado muito bom. Verificar-se também através da análise de variância, que o modelo é significativo, apresentando $F_{\text{calculado}}$ ($F_{2,3} = 8,448$) menor do que o valor de F_{tabelado} ($F_{2,3} = 9,55$), em 5% de probabilidade. O Gráfico 28 apresenta o gráfico dos valores normais esperados versus os resíduos, no qual não há pontos muito distantes da reta. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

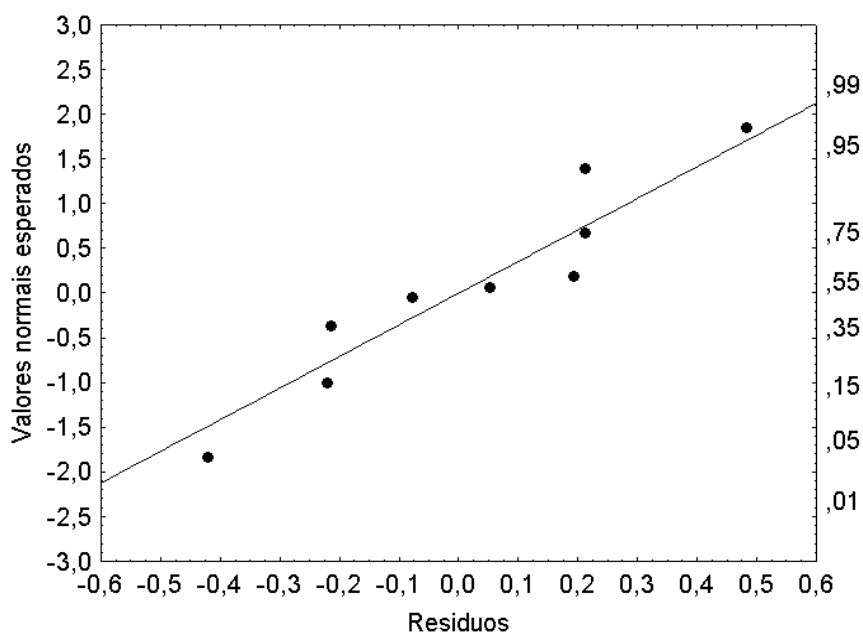


Gráfico 28. Gráfico normal dos resíduos para resposta Índice de Acidez

4.6.4. Análise da variável de resposta Índice de Peróxido

A análise da ANOVA (Tabela 31), com base no parâmetro estatístico, Pr (probabilidade) e para uma confiança de 95 % ($p = 0,05$), confirma a que combinação das variáveis $X_2X_3X_4$ foi o fator que apresentou a menor probabilidade de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula, região na qual os fatores não apresentam significância estatística para a resposta, evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade.

Um modelo estatístico foi proposto para a variável Índice de Peróxido, com base na combinação estatisticamente significativa e descrita pela (Equação 4.12).

$$IP \text{ (meq O}_2\text{/1000g)} = 34,50079 - 0,00005X_2X_3X_4 \quad (4.12)$$

onde as variáveis codificadas X_2 , X_3 e X_4 estão relacionadas as variáveis originais Equações 4.8, 4.9, 4.10.

O modelo descrito para a variável Índice de Peróxido (Equação 4.12) representa adequadamente os dados experimentais na região estudada neste trabalho, pois os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a adequabilidade do ajuste matemático podem ser considerados satisfatórios.

Tabela 31. Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Índice de Peróxido

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X_1	42,392	1	42,3916	1,29914	0,337133
X_2	15,090	1	15,0898	0,46244	0,545259
X_3	42,954	1	42,9540	1,31638	0,334447
X_4	29,915	1	29,9152	0,91679	0,408956
X_1X_2	0,137	1	0,1368	0,00419	0,952451
X_1X_3	105,750	1	105,7498	3,24083	0,169641
X_1X_4	73,329	1	73,3288	2,24725	0,230804
X_2X_3	1,951	1	1,9505	0,05978	0,822617
X_2X_4	59,544	1	59,5444	1,82481	0,269596
X_3X_4	190,719	1	190,7191	5,84482	0,094371
$X_1X_2X_3$	133,140	1	133,1402	4,08024	0,136661
$X_1X_2X_4$	22,607	1	22,6074	0,69283	0,466268
$X_1X_3X_4$	31,601	1	31,6006	0,96844	0,397632
$X_2X_3X_4$	729,063	1	729,0634	22,34303	0,017942
Falta de Ajuste	0,228	2	0,1139	0,00349	0,996519
Erro puro	97,891	3	32,6305	-	-
Total SS	1626,614	19	-	-	-

$$R^2=0,9397$$

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.12) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor do $F_{\text{calculado}}$ ($F_{0,5;2;3} = 0,0035$) é menor do que o valor de F_{tabelado} ($F_{0,5;2;3} = 9,55$), para 95 % de confiança e o valor encontrado para o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9397$, reforça que o modelo proposto prediz o comportamento da resposta da variável de resposta Índice de Peróxido na análise do óleo das sementes de linhaça. O gráfico 29 mostra a distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade, podemos observar que há pouco resíduos afastados dos demais. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

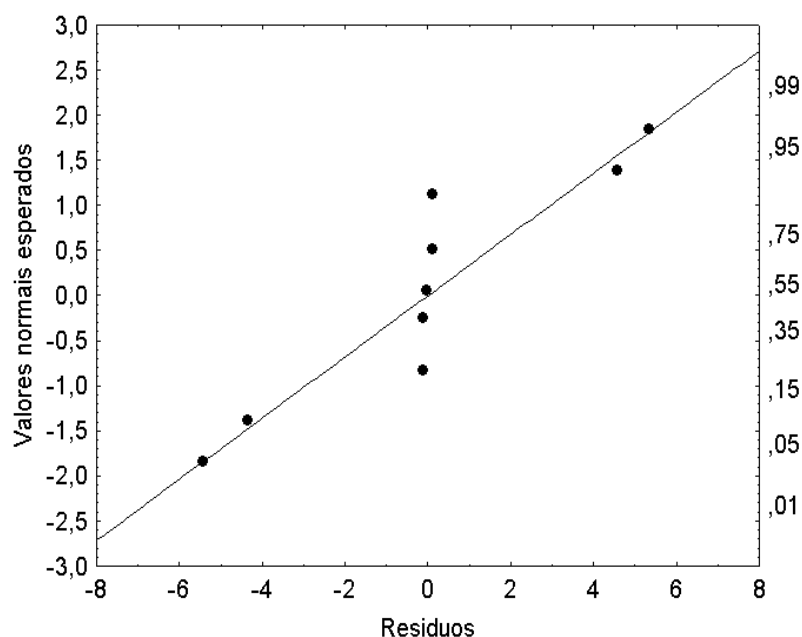


Gráfico 29. Gráfico normal dos resíduos para resposta Índice de Peróxido

4.6.5. Análise da variável de resposta Índice de Saponificação

Com base na estatística Pr apresentada na ANOVA (Tabela 32) para o nível de 95% de confiança, verificou-se a existência da influência das combinações das variáveis de entrada $X_1X_2X_4$ e $X_1X_3X_4$ sobre a variável de resposta Índice de Saponificação, por serem as variáveis de menor probabilidade de estar dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta).

Tabela 32. Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Índice de Saponificação

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁	470,622	1	470,622	5,24695	0,105896
X ₂	688,158	1	688,158	7,67226	0,069575
X ₃	0,161	1	0,161	0,00179	0,968869
X ₄	99,000	1	99,000	1,10375	0,370606
X ₁ X ₂	3,008	1	3,008	0,03354	0,866369
X ₁ X ₃	54,819	1	54,819	0,61118	0,491371
X ₁ X ₄	40,017	1	40,017	0,44614	0,551965
X ₂ X ₃	46,425	1	46,425	0,51759	0,523851
X ₂ X ₄	3,244	1	3,244	0,03617	0,861307
X ₃ X ₄	11,107	1	11,107	0,12384	0,748178
X ₁ X ₂ X ₃	0,581	1	0,581	0,00648	0,940899
X ₁ X ₂ X ₄	1139,233	1	1139,233	12,70129	0,037716
X ₁ X ₃ X ₄	980,196	1	980,196	10,92818	0,045536
X ₂ X ₃ X ₄	44,428	1	44,428	0,49533	0,532267
Falta de Ajuste	207,492	2	103,746	1,15666	0,424260
Erro puro	269,083	3	89,694	-	-
Total SS	3893,630	19	-	-	-

R²= 0,8776

Com base na variável mais influente observado na análise da Tabela ANOVA, é proposto um modelo matemático para a variável de resposta Índice de Saponificação, descrito pela Equação (4.13), função das variáveis codificadas que apresentaram significância para o ajuste proposto.

$$IS(\text{mg KOH/g}) = 139,567 + 0,0001X_1X_2X_4 - 0,0001X_1X_3X_4 \quad (4.13)$$

onde as variáveis codificadas estão relacionadas à original, conforme as Equações 4.7, 4.8, 4.9, 4.10

O modelo descrito para a variável Índice de Saponificação, Equação (4.13), representa satisfatoriamente os dados experimentais, visto que o valor da estatística R²=0,8776 ou 87,86 %. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta, é o teste de falta de ajuste (Teste F), indicado na tabela de análise da variância (Tabela 32). Este teste consiste numa medida da falha que o modelo pode apresentar ao predizer a resposta, com base nos dados experimentais.

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto, Equação 4.13 não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F (F_{2,3} = 1,1567) é menor do que o valor de F_{tabelado} (F_{2,3} = 9,55), para 95% de confiança. Pode-se afirmar que o modelo proposto

é adequado para a descrição do processo e que prediz com razoável segurança o comportamento do Índice de Saponificação do óleo das sementes de linhaça durante a realização da secagem.

O Gráfico 30 mostra que, embora resíduos estejam um pouco afastados dos demais, há uma distribuição praticamente aleatória entre os resíduos de todos os ensaios, sugerindo resíduos independentes. Assim não há evidências de ausência de normalidade dos resíduos.

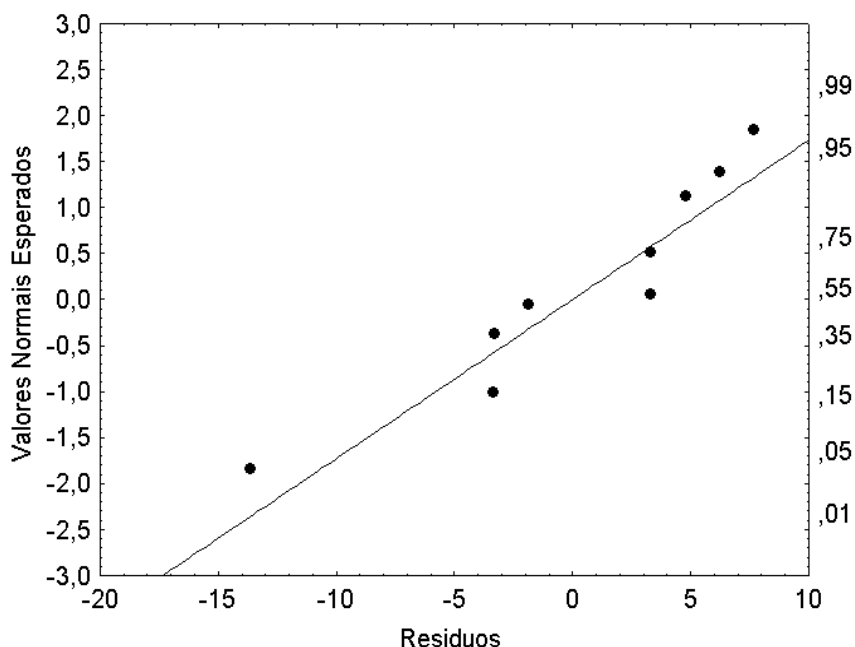


Gráfico 30. Gráfico normal dos resíduos da resposta Índice de Saponificação

4.6.6. Análise da variável de resposta Dienes Conjugados

Com base na única variável significativa, foi proposto um modelo estatístico para a variável de resposta dienos conjugados, descrito pela Equação 4.14.

$$DC (\%) = 0,298 + 9,76 \times 10^{-5}X_2 + 3,81 \times 10^{-6}X_1X_2 - 3,64 \times 10^{-7}X_1X_2X_3 \quad (4.14)$$

Onde a variável codificada X_1 , X_2 e X_3 está relacionada à variável original (Equações 4.7, 4.8 e 4.9)

O modelo descrito pela Equação 4.14 apresentou adequadamente os dados experimentais, tendo o valor da estatística de $R^2 = 0,9714$. Outro fator que confirma o bom

ajuste obtido para esta resposta, é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise de variância (Tabela 33). Este teste consiste numa medida da falha que o modelo pode apresentar ao predizer a resposta, com base nos dados experimentais.

Tabela 33. Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Dienes Conjugados

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁	0,014789	1	0,014789	8,86499	0,058718
X ₂	0,053821	1	0,053821	32,26178	0,010814
X ₃	0,002609	1	0,002609	1,56400	0,299739
X ₄	0,004153	1	0,004153	2,48935	0,212724
X ₁ X ₂	0,031444	1	0,031444	18,84854	0,022556
X ₁ X ₃	0,014113	1	0,014113	8,45972	0,062069
X ₁ X ₄	0,000409	1	0,000409	0,24523	0,654456
X ₂ X ₃	0,000393	1	0,000393	0,23544	0,660746
X ₂ X ₄	0,004918	1	0,004918	2,94822	0,184473
X ₃ X ₄	0,000994	1	0,000994	0,59557	0,496488
X ₁ X ₂ X ₃	0,039309	1	0,039309	23,56294	0,016690
X ₁ X ₂ X ₄	0,000571	1	0,000571	0,34224	0,599631
X ₁ X ₃ X ₄	0,000080	1	0,000080	0,04778	0,840994
X ₂ X ₃ X ₄	0,007476	1	0,007476	4,48121	0,124550
Falta de Ajuste	0,000066	2	0,000033	0,01971	0,980608
Erro puro	0,005005	3	0,001668	-	-
Total SS	0,177664	19	-	-	-

R²=0,9714

Verifica-se também que não há evidência de falta de ajuste para o modelo proposto, pois o valor do $F_{\text{calculado}}$ ($F_{2,3} = 0,01971$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{2,3} = 9,55$), para 95 % de confiança.

Da comparação entre os valores normais esperados versus os resíduos Gráfico 31, mostra a distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade, embora resíduos estejam um pouco afastado dos demais, há uma distribuição praticamente aleatório entre os resíduos de todos os ensaios, ou seja, não há pontos muito distantes da reta, Assim não há evidência de ausência de normalidade dos resíduos.

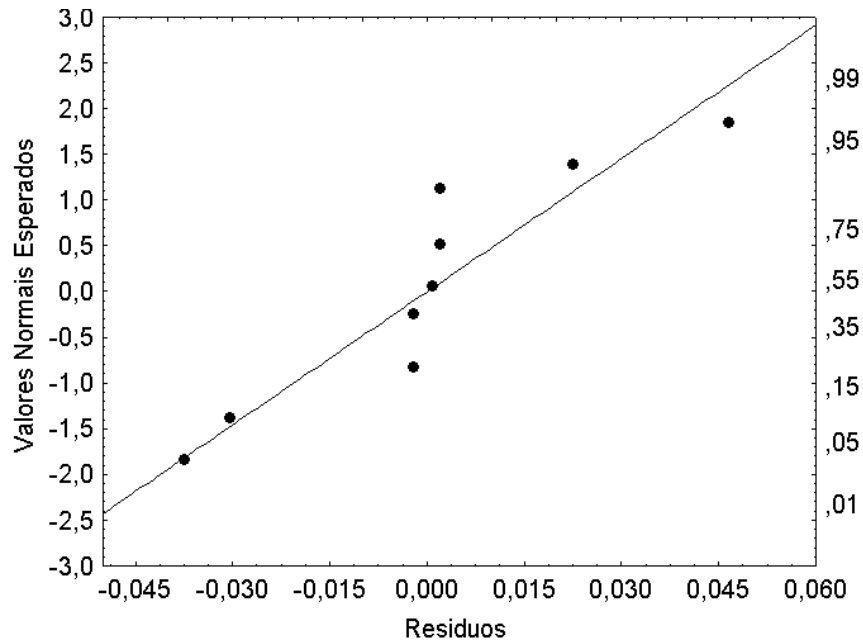


Gráfico 31. Gráfico normal dos resíduos da resposta Dienes Conjugados

4.6.7. Análise da variável de resposta Viscosidade Cinemática

Para a variável de resposta Viscosidade Cinemática, verifica-se a sensibilidade desta variável diante da combinação de X_1X_4 visualizados através do Gráfico de Pareto (Gráfico H), por apresentar influência significativa, demonstrando que tais efeitos devem ser considerados para a avaliação da resposta Viscosidade Cinemática, não constituindo, portanto em erros experimentais ou perturbações. Visando a confirmação desta análise avalia-se mais um parâmetro estatístico, Pr (probabilidade), através da variância apresentada na Tabela 34.

Para a análise de variância da resposta v , de 95% de confiabilidade, a estatística Pr confirma a sensibilidade da resposta diante da combinação X_1X_4 , por este efeito apresentar menor probabilidade de estar dentro da região de hipótese nula.

Tabela 34. Análise de Variância (ANOVA) para variável de resposta Viscosidade Cinemática

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁	0,6047	1	0,60470	0,24665	0,653558
X ₂	0,0552	1	0,05516	0,02250	0,890280
X ₃	14,6886	1	14,68865	5,99123	0,091868
X ₄	0,0218	1	0,02176	0,00887	0,930889
X ₁ X ₂	8,4259	1	8,42586	3,43675	0,160809
X ₁ X ₃	0,0003	1	0,00030	0,00012	0,991804
X ₁ X ₄	41,1569	1	41,15694	16,78716	0,026297
X ₂ X ₃	0,1670	1	0,16700	0,06812	0,810989
X ₂ X ₄	7,9557	1	7,95573	3,24499	0,169444
X ₃ X ₄	0,0063	1	0,00625	0,00255	0,962901
X ₁ X ₂ X ₃	10,7716	1	10,77158	4,39353	0,127039
X ₁ X ₂ X ₄	1,1938	1	1,19385	0,48695	0,535514
X ₁ X ₃ X ₄	10,1447	1	10,14471	4,13784	0,134801
X ₂ X ₃ X ₄	4,0406	1	4,04063	1,64810	0,289389
Falta de Ajuste	10,2826	2	5,14131	2,09704	0,269289
Erro puro	7,3551	3	2,45169	-	-
Total SS	112,1765	19	-	-	-

R²= 0,8428

Com base na combinação da variável significativa, foi proposto um modelo estatístico para a variável de resposta Viscosidade Cinemática, descrito pela Equação 4.15.

$$v \text{ (cSt)} = 10,405 + 0,00021X_1X_4 \quad (4.15)$$

Onde as variáveis codificadas X₁ e X₄ são apresentadas nas Equações 4.7 e 4.10, respectivamente. O modelo descrito pela Equação 4.15 representa satisfatoriamente os dados experimentais, visto o valor da estatística R²= 0,8428 ou 84,28% (Tabela 34), pode ser considerado bom, em se tratando de produto natural, visto ser um material de difícil controle e avaliação. O gráfico 32, mostra a distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade, embora alguns resíduos inerente aos ensaios estejam um pouco afastados dos demais, há uma distribuição aleatória entre os resíduos de todos os ensaios, sugerindo resíduos independentes.

Desta forma, verifica-se que o modelo proposto não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F (F_{2,3} = 2,097) é menor do que o valor de F_{tabelado} (F_{2,3} = 9,55) para 95% de confiança.

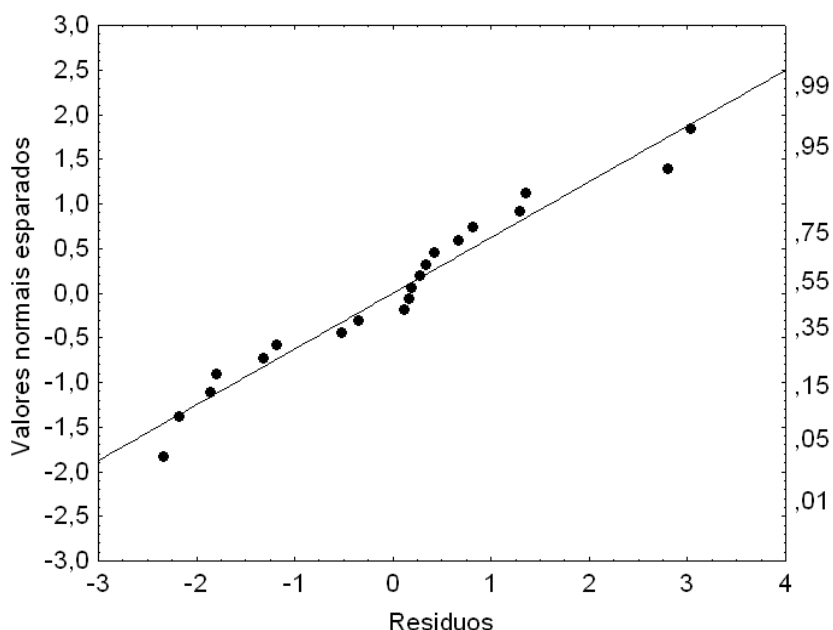


Gráfico 32. Gráfico normal dos resíduos para a resposta Viscosidade Cinemática

Quanto ao Índice de Refração, foi observado que não houve diferença significativa para análise estatística proposta, ou seja, as variáveis de entrada Temperatura (T), tempo de secagem (t), velocidade de fluidização (U_f) e carga de sementes (C_s) não foram influente sobre esta variável de resposta Índice de Refração, tendo valores desta análise próximo aos valores encontrado para a semente não submetida ao processo de secagem.

Para indentificar possíveis alterações sofridas na qualidade lípidica do óleo de linhaça, submetido a secagem em leito fluidizado, é sumarizado na Tabela 35 a composição de ácidos graxos, para os ensaios correspondentes as corridas no ponto mais baixo (-), no ponto central (0) e no ponto mais alto (+) do planejamento experimental (Tabela 16), que corresponde respectivamente as corridas 1, 20 e 16.

Tabela 35. Composição de ácidos graxos no óleo da linhaça após a secagem em leito fluidizado

Ácidos Graxos	Corrida 1 (-)	Corrida 20 (0)	Corrida 16 (+)	Choo, Birch e Dufour (2007)	Prandhan et al. (2010)
Ácido Mirístico (14:0)	0,187	0,116	3,442	-	0,10
Ácido Palmítico (16:0)	7,205	7,561	5,810	6,47	7,60
Ácido Palmitoléico (16:1)	0,228	0,071	2,873	0,07	0,10
Ácido Estearico (18:0)	86,22	90,73	77,21	2,85	4,10
Ácido Oléico (18:1)				17,22	16,10
Ácido Linoléico (18:2)				15,45	14,40
Ácido alfa-linolênico (18:3)				57,25	50,0
Ácido Araquidônico (20:0)	0,39	0,443	0,098	0,15	-
Ácido Elaídico (20:1)	Traços	traços	-	0,16	-

Constata-se, a partir da análise da Tabela 35 que a concentração em ácido palmitoleico (16:0) diminui em relação as condições experimentais, ou seja quando as variáveis de entrada passam no nível mais baixo (-) para o mais alto (+) do planejamento, o mesmo é observado para a composição dos ácidos graxos insaturados 18:1, 18:2 e 18:3, indicando que a elevação dos parâmetros temperatura e tempo de secagem favorecem o processo de oxidação do óleo de linhaça. Este fato pode ser justificado pelo intenso contato sólido-fluido que o processo em leito fluidizado proporciona.

Observa-se também que os valores encontrados para a composição do óleo de linhaça, nas diferentes condições experimentais, assim como o óleo *in natura* (Tabela 26) apresentação composição silimar aos reportados na literatura.

4.7. OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

A estimativa das condições ótimas para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado foi realizada a partir dos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada “Função Desejabilidade” proposta por Derringer e Suich (1980), descrita em Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

A técnica de otimização simultânea é baseada na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos entre 0 e 1, onde 0 representa um valor completamente indesejado e a resposta transformada em 1 o valor mais desejável.

A Tabela 36 sumariza a programação estabelecida no software *Statistica*TM 7.0 para a entrada dos valores numéricos necessários à otimização do processo de secagem em leito fluidizado. São especificados os valores numéricos para o limite mínimo (LI), o valor mediano (M) e o limite superior (LS) que determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado.

Tabela 36. Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de a secagem em leito fluidizado

Respostas	LI	M	LS
Razão de umidade	0,03 (1)	0,265 (0)	0,50 (0)
Rendimento em óleo	31,74 (0)	35,40 (0,5)	39,07 (1)
Índice de acidez	3,03 (1)	5,46 (0)	7,89 (0)
Índice de peróxido	14,50 (1)	27,94 (0)	41,38 (0)
Dienos conjugados	0,251 (1)	0,414 (0)	0,578 (0)

O Gráfico 33 representa o digrama da Função Desejabilidade para a descrição das condições otimizadas na secagem em leito fluidizado de sementes de linhaça, dentro das faixas de valores estabelecidas nos ensaios experimentais.

A análise do Gráfico 33 indica que a Função Desejabilidade possui um valor otimizado em 0,9527; que de acordo com a classificação de Akhanazarova e Kafarov (1982), Tabela D1, considera-se essa resposta aceitável e excelente.

Os gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das cinco respostas otimizadas (Tabela 36). Observa-se que para as respostas analisadas, tem-se um patamar de desejabilidade 1 abaixo de 0,03 para a razão de umidade, 3 mg KOH/g para o índice de acidez, 14 meq de O_2 /kg para o índice de peróxido e 0,25 % para os dienos conjugados. Já para o rendimento em óleo acima de 39 %.

As linhas tracejadas verticais (em vermelho) sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que para a secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, alcançou 0,9568; como pode ser visualizado na última linha do Gráfico 33.

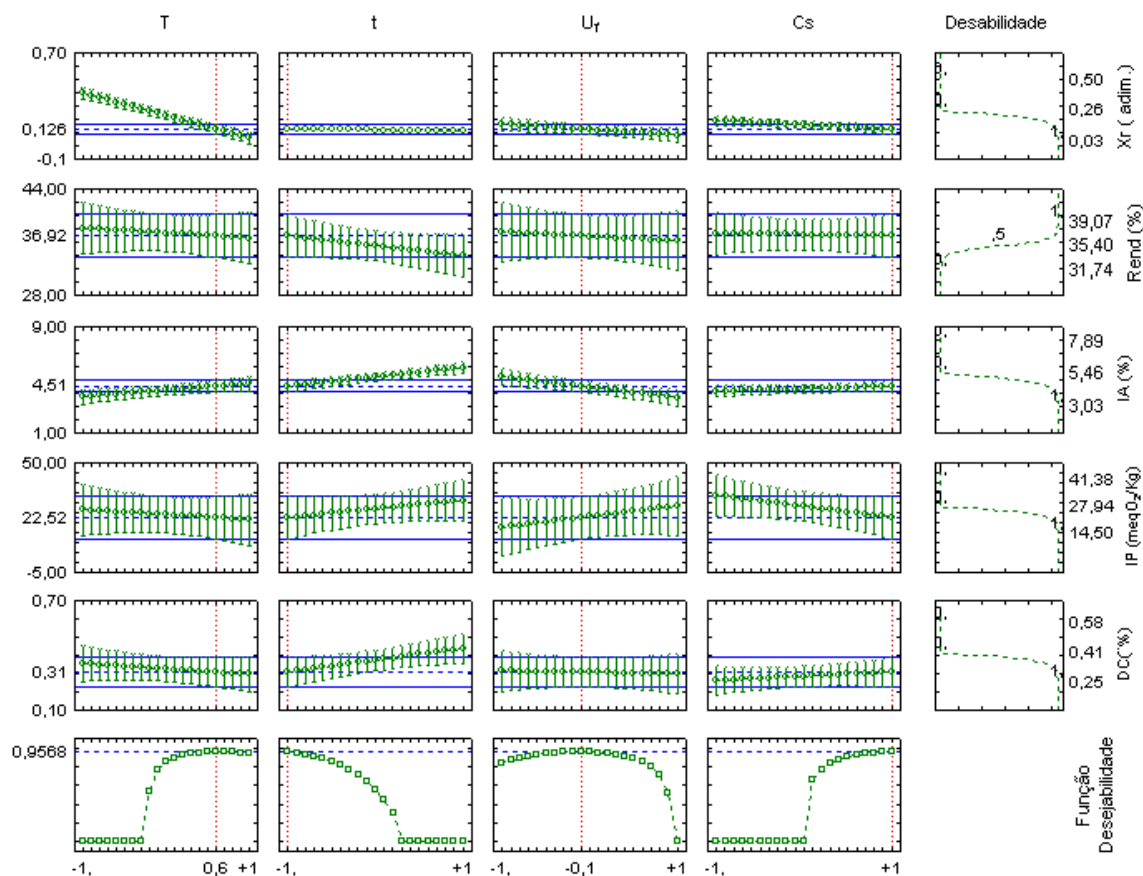


Gráfico 33. Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade

A condição estabelecida como ótima para a razão de umidade das sementes de linhaça em leito fluidizado, dentro do domínio experimental avaliado, corresponde a 0,126 nas condições próximas ao nível médio (0,5) para a variável temperatura do ar de secagem e carga de sólidos, o tempo de secagem no nível mínimo (-1) e no nível médio (0) para a velocidade de fluidização.

Desta forma, com base na otimização estatística (Gráfico 33) e dentro das condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando T (temperatura do ar de secagem) é deslocada para próximo do nível alto (72 °C), t (tempo de secagem) para o mínimo (3 h), a velocidade de fluidização para próximo ao ponto central (0,83 m/s) e finalizando a carga de sólidos para o nível alto (500 g), obtendo-se assim: 0,126 para Xr; 36,92 % para Rend.; 4,51mg KOH/g para IA; 22,53 meq O₂/kg e 0,31 % para DC.

Estas condições otimizadas demonstraram valores para as variáveis rendimento e índice de acidez próxima aos valores referendados na literatura para as sementes de linhaça (PRADHAM *et al.*, 2010; EPAMINONDAS, 2009).

5.1. CONCLUSÕES

As conclusões a respeito da avaliação das condições de secagem no rendimento e na qualidade do óleo de linhaça estão sumarizadas a seguir:

- A caracterização química e física das sementes de linhaça apresentou uma boa precisão para os ensaios por apresentarem baixos valores para os coeficientes de variação (menores que 10 %).
- As sementes de linhaça podem ser classificadas como do grupo D, segundo Geldart (1973).
- As umidades de equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura para toda faixa de atividade de água (a_w) avaliada, indicando mudanças nos mecanismos de interação da água com os sítios de superfície das sementes.
- Os modelos matemáticos que melhor descreveram a dessorção de umidade para as sementes de linhaça foram os de GAB e Peleg para todas as temperaturas estudadas.
- Verificou-se que os valores do conteúdo de umidade na monocamada (X_m) estimados pelo modelo GAB diminuíram com o aumento da temperatura e apresentou um valor médio de 2,9 % bs.
- Com a redução da umidade de equilíbrio (X_{eq}), ocorreu aumento da energia necessária para retirar água das sementes, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, que variou de 104,17 a 47,24 kJ/mol.
- A entropia diferencial aumenta em função da umidade de equilíbrio (X_{eq}). O calor isostérico e a entropia de dessorção apresentam um comportamento similar com uma mudança de forma próximo a um conteúdo de umidade de equilíbrio de 6% bs.
- A teoria da compensação foi aplicada com sucesso e indicou que o processo de dessorção das sementes de linhaça é controlado pela entalpia.
- É possível fluidizar as sementes de linhaça, em escala de bancada, e em condições adequadas, ou seja, favorecendo o contato intenso sólido-fluido e movimentando vigorosamente as partículas, descaracterizando a formação de caminhos preferenciais e/ou coalescência durante a fluidização.
- Os modelos de Wen e Yun (1966) e Grace (1982) foram os melhores modelos para estimar a velocidade de mínima fluidização, para as três cargas de sementes estudadas.
- A velocidade de mínima fluidização apresentou um valor médio de $0,55 \pm 0,01$ m/s, indicando que o aumento das cargas de partículas exerce pouca ou quase nenhuma influência sobre esse parâmetro.
- Os parâmetros fluidodinâmicos queda de pressão e a altura de mínima fluidização apresentaram comportamento diretamente proporcional a carga de sementes.
- A expansão e a porosidade do leito de sementes reduziram com o aumento das cargas de sementes.

- As curvas de secagem das sementes de linhaça em leito fixo e fluidizado indicam que a umidade diminui continuamente com o tempo de secagem e com o aumento da temperatura do ar de secagem.
- Dentre os modelos matemáticos utilizados na análise da cinética de secagem, o modelo de Midilli *et al.* (2002) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da secagem das sementes de linhaça em leito fixo e fluidizado para as três temperaturas de estudo.
- A difusividade efetiva para as sementes de linhaça aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, apresentando resultados entre $3,36 \times 10^{-10}$ e $12,47 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para o leito fixo e $6,98 \times 10^{-10}$ a $27,49 \times 10^{-10}$ para o leito fluidizado.
- A dependência da difusividade em relação à temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius, por meio da qual se obteve o valor da energia de ativação de 25,15 kJ/mol e 30,61 kJ/mol para o leito fixo e fluidizado, respectivamente.
- As análises químicas do óleo bruto das sementes de linhaça demonstraram-se coerentes com os encontrados na literatura.
- Foi observada a influencia mais significativa da variável isolada temperatura do ar (T) na resposta X_r , para 95% de confiança, diminuindo o conteúdo de umidade final das sementes de linhaça, quando esta passa do nível mais baixo (40°C) para o nível mais alto (80°C).
- Índice de acidez (IA) e dienos conjugados (DC), respectivamente, é observado que a variavel isolada tempo de secagem (t) é o parâmetro que influencia positivamente nestas respostas.
- O valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando T (temperatura do ar de secagem) é deslocada para próximo do nível alto (72 °C), t (tempo de secagem) para o mínimo (3 h), a velocidade de fluidização próximo ao ponto central (0,83 m/s) e finalizando a carga de sólidos para o nível alto (500 g), obtendo-se assim: 0,126 para X_r ; 36,92 % para Rend.; 4,51 mg KOH/g para IA; 22,52 meq O_2/g e 0,31 % para DC.

5.2. SUGESTÕES

- Realizar o estudo de secagem das sementes de linhaça em leito de jorro;
- Avaliar a partir de simulação matemática usando CFD (*Fluid Dynamics Computational*), o comportamento fluidodinâmico das sementes de linhaça;
- Fazer o estudo da secagem em leito fixo e analisar a comparação dos ácidos graxos do óleo da semente de linhaça e comparar com o já estudado para o leito fluidizado;
- Realizar o planejamento estatístico adotado neste trabalho para o leito fixo, e comparar os resultados da análise estatística com o leito fluidizado.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.A. **Oxidations and antioxidants**. In: Nutricines. Food components in Health and Nutrition. Nottingham Univ. Press. Chapter 2. p.11-34. 1999.
- ADEBOWALE, A. R.; SANNI, I.; DANIEL, I., & KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of Food Science and Technology**, 42, 448-452, 2007.
- AFONSO JÚNIOR, P. C. **Aspectos físicos, fisiológicos e de qualidade do café em função da secagem e do armazenamento**. 2001. Tese (Doutorado Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2001.
- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VOLLAZ, P. E. Enthalpia-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1547-1549, 1986.
- AGUIAR, A.C.; MENECHINI NETO, R.; PERAZOLO, G. C.; SOUZA, N. E; VISENTAINER, J. V. **Efeito do tempo e temperatura de estocagem sobre a estabilidade lipídica e a composição centesimal de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) moída**. In XII Congresso Latino americano de Óleos e Gorduras. Florianópolis, Brasil, 2007. CD-ROM.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**. New York. n. 61, p. 297-307. 2004.
- ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.
- ASCHERI, D. P. R.; RIBEIRO, M. M.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Isotermas de adsorción de Agua y estabilidad de Harinas extruídas de Amaranto, arroz y maíz: Estudio comparativo. **Alimentaria Artículos Original ES Harinas**.v. 363, n. 5, p. 100-107. 2005.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering** v.55, n. 2, p. 107-113, 2002.
- AYROSA, A. M. I. B.; PITOMBO, R. N. M. Comportamento higroscópico da carne bovina cozida liofilizada. **CiênciaTecnologia de Alimentos**, v. 16, n.1, p. 12-17, 1996.
- 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**, London, v.65, n.3, p.449-58, 2004.
- BABU, S. P.; SHAH, B.; TALWALKAR, A. Fluidizations Correlations for Coal Gasification Materials – Minimum Fluidization Velocity and fluidized bed Expansion Ratio, **AI Che Symposium Series**, vol.74, p.176, 1978.
- BAKER. C. G. J. **Industrial Drying of Foods**. Chapman & Hall, Blackie *Academic and Professional*, 309 p., 1997.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. e VEGA-MERCADO, H., **De hydration of Foods**, Chapman & Hall, 330., 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**, Campinas: Editora da Unicamp, 2007.

BARROZO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamento cruzado**. 1995, Tese (Doutorado em Engenharia Química) UFSCar, São Carlos-SP, 163 p. 1995.

BASTOS, S. M. C. **Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de dois genótipos de arroz-vermelho**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). UEG – Anápolis, 2009.

BERGLUND, D. R.; ZOLLINGER, R. K. **Flax production In**. North Dakota. North Dakota State University: Extension Service, Fargo: NDSU, 2007.

BHATHENA, S. J.; OIE H. K.; GASDAR A. F.; VOYLES N. R.; WILKINS S.D.; RECENT. L. Dietary flaxseed meal is more protective than soy protein concentrate against hyper triglyceridemia and steatosis of the liver in an animal model of obesity. **Journal of the American College of Nutrition**, v.22, n.2, p.157–164, 2003.

BOMBO, A. J. **Obtenção e caracterização nutricional de snacks de milho (Zeamays L.) e linhaça (Linum usitatissimum L.)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BOQUET, R., CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Technical note - on the equivalence of isotherm equations, **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 345- 349, 1980.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods III: evaluation of various three-parameter models. **Journal Food Technology**, v. 14, p. 527-534, 1979.

BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for Fitting water sorption Isotherms of Foods II: Evaluation of Various two-parameter Models. **Journal Food Technology**, v. 13, p. 319-327, 1978.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions, **Journal of the Royal Statistical Society**, 13,1-45.1951.

BOX, G. E. P; HUNTER, W. G.; HUNTER J. S. **Statistics for Experimenters**, New York, John Wiley, 1987.

BRASIL, Ministério da Agricultura. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 188p., 1992.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 398, de 30 de abril de 1999. **Aprova o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos**. Diário Oficial da União, Poder Executivo, [Brasília], 03 mai. 1999.

BROOKER, D. B.; Bakker-Arkema, F.W.; Hall, C.W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. Van Nostrand Reinold, New YORK, 450 p. 1992.

BRUNAUER, S., EMMET, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemistry Society**, v.60, n.2, p. 309-319, 1938.

BUENO, L. S. R. **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica, Curitiba, 2007.

CÄMMERER, B.; KROH, L. W. Shelf life of linseeds and peanuts in relation to roasting. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 545-549, 2009.

CAMPOS, V. M. C. **Produção e beneficiamento das sementes de linhaça**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas / Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, mar. 2007.

CASSINI, S. A. **Análise das características de secagem da proteína texturizada de soja**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004.

CAVARIANI, C. **Secagem estacionária de sementes de milho com distribuição radial do fluxo de ar**. 1996. 85f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Esalq-USP- SP, 1996.

CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, vol. 76, p. 373-380, 2000.

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

CHEN, C.; MOREY, R. V. Comparison of for EMC/ERH equations. American Society of Agricultural Engineering, **Transactions in Agriculture of ASAE, Fayetteville**, v. 32, n. 3, p119-125, 1989.

CHEN, HAI-HUA.; XU, S.-Y; WANG, Z. Gelation properties of flaxseed gum. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.2, p.295-303, 2006.

CHEN, HAI-HUA.; XU, S. Y; WANG, Z. Interaction between flaxseed gum and meat protein. **Journal of Food Engineering**, v.80, n. 4, p. 1051-1059, jun. 2007.

CHETANA, R.; SRINIVASA, P. C.; REDDY, S. R. Y. Moisture sorption characteristics of milk burfi, a traditional Indian sweet, using sugar substitutes. **Europe an Food Researchand Technology**, v. 220,n. 2, p. 136-141, 2005.

CHOO, W. S.; BIRCH, J.; DUFOUR, J. P. Physicochemical and quality characteristics of cold – press flaxseed oils. **Journal of Food composition and Analysis**. v. 20, p. 202-211.2007.

CINTRA, D. E. C. *et al*. Lipid profile of rats fed high-fat diets based on flaxseed, peanut, trout or chicken skin. **Nutrition**, v.22, p.197-205, 2006.

CLADERA-OLIVERA, F.; PETTERMANN, A. C.; NOREÑA, C. P. Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology**, 43, 900-9007. 2008.

CODEx ALIMENTARIUS. Norma del codex para aceites vegetales especificados.Codex stan 210, 2005. In: FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <http://codexalimentarius.net/download/standards/336/CXS_210s.pdf>. Acesso em: 12 maio 2010.

- COLLINS, T. F. X.; SPRANDO, R. L.; BLACK, T. N.; OLEJNIK, N.; WIESENFELD, P. W.; BABU, U. S.; BRYANT, M.; FLYNN, T. J.; RUGGLES, D. I. Effects of flaxseed and defatted flaxseed meal on reproduction and development in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, n.6, p. 819–834, jun.2003.
- COLPO, E. *et al.* **Benefícios do uso da semente de linhaça. Nutrição em Pauta**, n.81, p.25-28, nov.dez. 2006. comparativo. Alimentaria Artículos Originales Harinas. v. 363, n. 5, p. 100-107. 2005.comparativo. **Revista Ciência dos Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 2, p. 325-335. 2006.
- COOK, E. M.; DUMONT, H. D. **Process Drying Practice**, McGraw-Hill, 1991.
- CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Design, Models and the Analsis of Mixture Data**. John Wiley & Sons, New York, 1990.
- CORRÊA, P. C.; AFONSO JR, P. C.; STRINGHETA, P. C.; CARDOSO, J. B. Estudo do fenômeno de adsorção de água e seleção de modelos matemáticos para representar a higroscopicidade do café solúvel. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 2, n. 1, p. 19-25, 2000.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Isotermas de sorção das espigas de milho: obtenção e modelagem.**Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas MG, v. 4, n. 1, p. 126-134. 2005.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas.**Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.501-510. 2007.
- CORREIA, L. F. 2001. **Linhaça**. Disponível em: <[Http://lucorreianutri.hpg.ig.com.br/linhaça.ahtm](http://lucorreianutri.hpg.ig.com.br/linhaça.ahtm)>. Acesso em: 12 Agosto de 2009
- COSKUNER, Y.; KARABABA, E. Some physical properties of flaxseed (*Linum usitatissimum* L.). **Journal of Food Engineering**, Turkey, v. 78, n. 3, p. 1067-1073, 2007.
- COSTA, C. M. L. **Caracterização e análise experimental do recobrimento de semente de Jambu (*Spilanthes oleranea*) em leito fluidizado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.
- COSTA, M. A. **Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico**. 2003. 209 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**, V.2, ed.2, Fundação Coloust Gulbenkian, 1966.
- CRANK, J. **The mathematics of diffusion**, Oxford: Claredon Press. 2.ed. 1975. 414p.
- DERKSEN, J. T. P.; CUPERUS, F. P.; KOLSTER, P.; Progress in Organic Coatings, 27-45, 1996.
- DERRINGER, G., AND SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables," **Journal of Quality Technology**, 12, 4, 214-219. 1980.
- DINÇER, T. D.; ESIN, A. Sorption isotherms for macaroni. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 211-228, 1996.

DI MATTEO, L. M., CINQUANTA, L., GALIERO, G., E CRESCITELLI, S. Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes. **Journal of Food Engineering**, 46, 83-89, 2000.

DRYING SYMPOSIUM, Thessaloniki. Proceedings of the XI IDS. Thessaloniki - Greece: ZITI Editions, 1998. v. C, p. 2041-2048.1998.

EARLE, R. L. (1988). **Ingeniería de los alimentos: Las operaciones básicas aplicadas a la tecnología de los alimentos**. 2.ed. Editorial Acribia. Zaragoza. 203 pp. Engineering, 5. Ed., New York: McGraw - Hill, 1993.

EPAMINONDAS, P. S. Caracterização físico-química e termo-oxidativa das sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e seus óleos. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal da Paraíba (UFPB). João Pessoa-PB, 2009.

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

FARIA, L. J. G; COSTA, C. M. L.; ROCHA, S. C. S. **Determination and analysis of desorption isotherms and isosteric heats of annatto (*Bixa orellana* L.) seeds**. In: XI INTERNATIONAL

FASINA, O. O.; SOKHANSANJ, S. Equilibrium Moisture Relations and Heat of Sorption of alfafa Pellets, **Journal of Agriculture Engineering Research**, 56, 51-63, 1993.

FELLOWS, J. P. **Tecnologia do processamento de alimentos: Princípios e Prática**. 2.ed., Porto Alegre: Artmed, 1994.

FILISSETTI, T. M. C. C.; LOBO, A. R. **Fibra alimentar e seu efeito na biodisponibilidade de minerais**, cap. 7, p. 175-215. In: COZZOLINO, S. M. F. Biodisponibilidade de nutrientes. 2.ed., Barueri: Manole Ltda, 2007.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W. ANDERSEN, L. B., **Princípios das operações unitárias**, Ed. LTC, Ed., Rio de Janeiro-RJ, 1982.

FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C. **Aplicações em sistemas particulados**. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

FUMAGALLI, F. **Secagem de pêra em secador a microondas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFScar, São Carlos –SP, 2003

GAL, S. Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R. B. (Ed.) **Water Relations of Foods**. London: Academic Press, 139p., 1975.

GARCÍA-PÉREZ, J. V., CÁRCEL, J. A., CLEMENTE, G., MULET, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **LWT – Food Science and Technology**, v. 41, n. 1, p.18-25, 2003.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**, 3. ed., New Jersey: Prentice Hall, 1993.

GELDART, D. **Gas fluidization technology**, John Wiley & sons, Inc. New York, 1986.

GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, v.7, p. 285-292, 1973.

GELDART, D.; BAEYENS, J. The design of distributors for gas-fluidized beds. **Powder Technology**, vol. 42, p. 67-78, 1985.

- GOMES, F. P. **A Estatística Moderna na Pesquisa Agropecuária**. 3. ed. Piracicaba: Nobel, 1987.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 27(1): 135-140. 2007.
- GRACE, J. R. **Handbook of multiphase Systems**. Editado por HETSRONI, G., *Hemisphere Publishing Corporation*: Nova York, 1982.
- GREENSPAN, L. **Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions**. J. Res. of the Nat. Bur. of Stand.— A Physics and Chemistry, v. 81A, n.1, p. 89-96, jan./feb.1977.
- <http://www.campestre.com.br/oleo-de-linhaça.shtml>, acessado em 29/05/2010
- HARRINGTON, J.F. **Seed storage and longevity**. In: KOZLOWSKI, T.T. *Seed biology*. New York: Academic, 1972. V.3, p. 145-245.
- HELDMAN, D. R.; HARTEL, R. W., **Principles of Food Processing & Hall**, p. 1-218, 2000.
- HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la Fritura en La Composición de La Fracción Lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado em nuestro País. **Anal. Bromatol.**, v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.
- HOVMAD, S. **Fluidized bed drying**. In: MUJUNDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 2 ed. New York: Marcel Decker, 1995, v.1, cap. 7, p.195.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effects of temperature on water sorption isotherms of food materials. **Journal of Food Engineering**, v. 11, p. 109-116, 1976.
- INSTITUTO Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, v. 1, 1985.
- JACINTO, K. A. **Efeito do consumo de farinha de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) no crescimento de ratos wistar e sua relação com a digestibilidade de globulinas e fatores antinutricionais protéicos nas albuminas**, 2007. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- JAY, J. **Microbiologia de alimentos**. Porto Alegre: Ed. Artmed, 2005.
- JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress**, v. 95, n. 4, p. 25-34, 1999.
- KAPSALIS, G. J. **Influences of Histeresis and Temperature on Moisture Sorption Isotherms**. In *Water Activity: Theory and applications to food*, L. B. Rockland and L. R. Beuchat (Ed), Marcel Dekker, 1987.
- KASHANI-NEJAD, M. A.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDIA, G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 98-108, 2007.
- KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of de hulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 139-147, 2006.
- KAYACIER, A.; SINGH, R. K. Application of effective diffusivity approach for the moisture content prediction of tortilla chips during baking. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, London, v. 37, n. 2, p. 275-281, 2004.

KAYMAK-ERTEKIN, F. ; SULTANOGLU, M., Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Peppers. **Journal of Food Engineering**, 47, 225-231, 2001.

KHAN, G. R; SCHEINMANN, F. Some recent in physical methods for analysis and characterization of polyunsaturated fatty acids. **Prog. Chem. Fats Lipids.**, v. 15, p. 343-367, 1978.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response Surfaces: designs and analysis**. New York, Marcel Dekker, Inc., 1987.

KRUG, R. R., HUNTER, W. G., GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Von't Hoff and Arrhenius data. **Journal Physics and Chemistry**, v.80, p.2335-2341,

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**, 2 ed. New York: John Wiley, 534 p. 1991.

LABUZA T. P. Standard procedure for isotherm determination. **Food Research**, 28(4), 258. 1983.

LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods. **Food Technology**. v. 22, p. 263-272, 1968.

LABUZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effects of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 03, p. 385-392, 1985.

LAHSANI, S. KOUHILA, M. A.; MAHROUZ, M.; JAOUHRI, J.T. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficusindica*). **Journal of Food Engineering**, v.61, p.173-9, 2004.

LANÇAS.F. M. **Cromatografia em fase Gasosa**, Ed. ACTA. São Carlos, 1993.

LEMAY, A. et al. Flaxseed dietary supplement versus hormone replacement therapy in hypercholesterolemic menopausal women. **Obstetrics & Gynecology**, v.100, n.3, p.495-504, sep.2002.

LEWIS, W.K. The rate of drying of solids materials. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.13, n.5, p.427-32, 1921.

LIMA, E. E.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Cinética de Secagem de polpa de Facheiro. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.9, n.1, p.17-28, 2007.

LOURY, M. Possible Mechanisms of Autoxidative e Rancidity, **Lipids**, v.7, n.10, 1970.

LUCAS A.; ARNALDOS, J.; CASAL, J.; PUIGJANER, L. High temperature incipient fluidization in mono and polydisperse systems. **Chemical Engineering Communication**, vol 41,p. 121 – 132, 1986.

LUCAS, E.A.; LIGHTFOOT, A. S.; HAMMOND J. L.; DEVAREDDY, L.; KHALIL, A. D.; DAGGY, B. P.; SMITH, J.B.; WESTCOTT, N.; MOCANU, V.; SOUNG, D. Y.; ARJMANDI, H. B. Flaxseed reduces plasma cholesterol and atherosclerotic lesion formation in ovariectomized Golden Syrian hamsters. **Atherosclerosis**, v.173, n.2, p.223-229, apr.2004.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5. ed., New York: McGraw-Hill, 1993.

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

MADHIYANON, T.; PHILA, A.; SOPONRONNARIT, S. Models of fluidized bed drying for thin-layer chopped coconut. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 2849-2854, 2009.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê-óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 19,n.6, p. 761-770, 2006.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; MELO, E. C.; BARBOSA, F. F. Difusividade efetiva em folhas de *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf submetidas à secagem em diferentes comprimentos de corte e temperatura do ar. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v.9, p.68-72.2007.

MASTERS, K., Spray Drying Handbook. 5.ed. John Wiley & Sons, 1991.

MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. **Evaluacion de modelos matematicos de isothermas desorcionen oca (*Oxalis tuberosa* mol), olluco (*Ullucustu berosusloz*) y algunos derivados**. In: Congresso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273,1995.

MAZZEU, F. J.; DEMARCO, D.J; KALIL, L [coord.]. **Qualidade de vida, consumo e trabalho**: caderno do professor /Coleção Cadernos de EJA. São Paulo: Unitrabalho -Fundação Interuniversitária de Estudos e Pesquisas sobre o Trabalho; Brasília, DF: Ministérioda Educação, SECAD - Secretaria de Educação Continuada, Alfabetização e Diversidade, 2007.

MCLAUGHLIN, C.P., & MAGEE, T.R.A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potaoes. **Journal of Food Engineering**, 1998. 35, 267-280.

McMINN,W. A. M; MAGEE,T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v.60, p. 157-165, 2003.

MENKOV N. D. Moisture sorption isotherms of lentil at several temperatures.**Journal of Food Engineering**, v. 44, p. 205-211, 2000a.

MENKOV N. D. Moisture sorption isotherms of vetch seeds at four temperatures.**Journal Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 373-380, 2000b.

MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures.**Journal of Food Engineering**. Vol.45, p. 189-194, 2000.

MESSE, J. Y. **ThermExcel**. Issy Les Moulineaux: n. 45188030600019, 2003. Disponível em: <<http://www.thermexcel.com/english/index.htm>>. Acesso em: 02 de Agosto de 2009.

MEZIANE, S. Drying kinetics of olive pomace in a fluidized bed dryer. **Energy Conversion and Management**. v. 52, p. 1644-1649, 2011

MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z.A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, Philadelphia, 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**, Davis, v.66, n.4, p.513-518, 2005.

MOHSENIN N. N., **Physicl properties of plant and animal materials**. Vol. 1. New York: Gordon and Breach Scientific Publishers. New York, New York P.112-123, 1970

MONTGOMERY, D. C. **Design and analayses of experiments**, 3.ed.,New York: Wiley, 1991.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.3, n.2, p.109-122, 2006.

MORAES, M. L. B **Comportamento da pressão estática e da frente de secagem em uma coluna de sementes de arroz**. 2000. 50f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de sementes) – UFPel- Rio Grande do Sul.

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

MORRIS, D. H. Linaza: **uma elección inteligente**. **Novos datos de La Linaza**-ConsejoCanadiensede La Linaza, Winnipeg, p.1-2, 2006. Disponível em: <http://www.flaxcouncil.ca/spanish/pdf/FFt_Sp_SmrtCh_R.pdf>. Acesso em: 05 set. 2009.

MORRIS, D. H. Linaza: **una recopilación sobre susefectos em lasalud y nutrición**. Consejo Canadiense de La Linaza, Winnipeg, 2003. 117 p. Disponível em: http://www.flaxcouncil.ca/spanish/index.php?=primer_spanish. Acesso em: 05 jun. 2009.

MORRIS, H. D. **Linaza:Uma Recopilación sobre sus Efectos em la salud y Nutrición**.4.ed., 2007.

MOTTA, W. A. **Adaptação do método contínuo de secagem para sementes de arroz**. 58f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de sementes) – UFPel- Rio Grande do Sul, 1997.

MOYANO, P. C.; ZÚNIGA. Enthalpy-entropy compensation for browning of patato strips during deep-fat frying. **Journal of Food Engineering**, 63.57-62. 2004.

MUJUMADR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**, 2. ed., V. 1.Marcel Dekker, Inc. 742 p., 1995.

MULET, A.; GARCYA-PASCUAL, P.; SANJUAN, N.; GARCIA-REVERTER, J. Equilibrium Isotermes and isoteris heats of morel (*Morchellaesculenta*).**Journal of Food Engineering**, London, v.53, p. 75-81, 2002.

MURASE, T.; IOKI, M.; TOKIMITSU, I. Supplementation wichalphlinolenic acid rich diacylglycerol suppresses fatty liver formation accompanied by an upregulation of d- oxidation in Zucker rats. **Biochimica et Biophyfica Acta**, v.1733, n.2/3, p.224-231, 2005 n.1, p.119-124, 1993.

NELLIST, M. E.; HUGHES, M. Physical and biological processes in the drying of seed.**Seed Science and Technology**, Zurich: v. 1, n1, p. 613-643, 1973.

NEPA; UNICAMP. **Tabela brasileira de composição de alimentos: TACO**. 2.ed., Campinas: NEPA-UNICAMP, 2006. Disponível em: < <http://www.unicamp.br/nepa/taco/>>. Acesso em: 10 julho de 2009.

NETTO, B. D. M. SCHWEGLER, A. C.; LIMA, A. A. S.; SCUR, E. M. Avaliação de mastócitos da mucosa intestinal inflamada de ratos submetidos à ingestão de ácidos graxos insaturados. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, v.22, n.3, p.230-236, jul. set.2007.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisturesorption characteristics of microalgae (*Spirulina platensis*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 01, p. 189-197, 2009.

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

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. Flaxseed proteins: a review. **Food Chemistry**, v. 48, p. 109-114, 1993.

OOMAH, B. D.; MAZZA, G. **Productos de linaza para laprevención de enfermedades**. In: MAZZA, G. (Coord.). Alimentos funcionales: aspectos bioquímicos y de procesado, Zaragoza: Acribia, 2000.

PARK, K. J.; ANTONIO, G. C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem**. 121p. 2007. Disponível em: <http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf>. Acesso em: 09 de out. 2009.

PARK, K. J.; VOHNIKOZA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). **Journal of Food Engineering**, Davis, v.51, n.3, p.193-199, 2002.

PEÇANHA, R. .; MASSARANI, G. **Dimensão característica e forma de partículas**. In: Anais do XIV Encontro Sobre Escoamento Em Meios Porosos, Campinas, SP, p. 302-312, 1986.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Processing Engineering**, v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.

PERRY, R. H.; GREEN, D.W. **Chemical Engineers Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999. 2150 p.

PICELLI, R. M; ARRIECHE.L. S.; SARTORI, D. J. M. **Secagem de sementes arbóreas pioneiras em leito fluidizado**. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, out, p. 253, 2009 (Resumo).

PINHEIRO Jr, M. N.; SANTOS, M. P.; SANTOS, R. C. R.; BARROS, J. N.; PASSOS, L. F.; NETO, J. C. Uso oral do óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) no tratamento do olho seco de pacientes portadores da síndrome de Sjögren. **Arquivo Brasileiro de Oftalmologia**, v.70, n.4, p.649-655, ago.2007.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília. **Properties Production Application**. Vol. 2, pp. 1005-1017, Lavoisier Publishing, France. 1895

PRADHAN, R. C.; MEDA, V.; ROUT, P. K.; NAIK, S.; DALAI, A. K. Supercritical CO₂ extraction of fatty oil from flaxseed and comparison with screw press expression and solvent extraction processes. **Journal of Food Engineering**, v.98, p. 393-397, 2010.

- PRATO, T. S. **influência da secagem sobre compostos medicinais e de pungência do gengibre**. 2010. Dissertação (Engenharia e Ciência de Alimentos) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto-SP, 2010.
- RADÜNZ, L. L.; AMARAL, A. S.; MOSSI, J. A.; MELO, E. C.; ROCHA, R. P. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. **Engenharia na Agricultura**, v.19, n.1, 2011.
- RAMESH, M. N.; WOLF, W.; TEVINI, D.; JUNG, G. Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. **Journal of Food Engineering**, v.49, p. 63-72, 2001.
- REIS, G. G.; SILVA, L. G.; MANCINI, M. C.; CALÇADA, L. A. **Secagem de sementes de hortaliças em leito fixo e fluidizado**. XXXI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados 2004, Universidade Federal de Uberlândia.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINAZZO, A. P.; RIBEIRO, R. M. Contração volumétrica na difusão líquida durante o processo de secagem do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 163-171, 2005.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e Calor Isostérico de Sorção do Feijão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 26, p. 626-631, 2006.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering Properties of Foods**. New York: Academic Press, 2005, 3ed, p. 239-326.
- RIZZI JÚNIOR, A. C. **Secagem de sementes de gramíneas (*Brachiaria brizantha*) em leito fluidizado**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlo, São Carlos-SP, 2009.
- ROBERFROID, M. Functional food concept and its application to prebiotics. **Digestive and Liver Disease**, v.34, p.105-110, sep.2002.
- ROBERTS, J. S.; DAVID, R. K.; ZAKOUR, P. O. Drying Kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering** v. 89, p.460-465.2008.
- RODRIGUES, P. B.; ROSTAGNO, H. S.; ALBINO, L. F. T.; GOMES, P. C.; SANTANA, R. T.; NUNES, R. V. Aminoácidos digestíveis verdadeiros da soja e subprodutos, determinados com galos cecec tomizadosos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n.2, p. 970-981, 2002
- ROMERO-PEÑA, L. M.; KIECKBUSH, T. G. Influência de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 69-76, 2003.
- RUIZ-ROSO, B; PÉRES-OLLEROS, L; GARCÍA-CUEVAS, M. **Influencia de La fibra dietaria (FD) em lábio disponibilidad de los nutrients**, cap. 26, p. 345-370. In: LAJOLO, F Met al. Fibra dietética eniberoamérica: tecnología y salud. São Paulo: Varela Ltda, 2001.
- SACILIK, K. Effect of drying methods on thin-layer drying characteristics of hull-less seed pumpkin (*Cucur bitapepo L.*). **Journal of Food Engineering** 79, 23-30. 2007.
- SHARMA, G. P.; PRASAD, S. Effective moisture diffusivity of garlic cloves undergoing microwave-convective drying. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 65, n. 4, p. 609-617, 2004.

SHARMA, P.; SINGH, R. R. B.; SINGH, A. K.; PATEL, A. A.; PATIL, G. R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use *Basundimix*. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 441-445, 2009.

SHERWOOD, T. K. **The drying of solids (I)**. **Industrial and Engeneering Chemistry**, Washington, v.21, n.1 p.12-16, 1929.

SHERWOOD, T. K. **The drying of solids (II)**. **Industrial and Engeneering Chemistry**, Washington, v.21, n.10, 1929.

SILVA, F.; PARK, K. J.; MAGALHÃES, P. M. Isotermas de dessorção de *Calendula officinalis* L.: determinação experimental e modelagem matemática. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu-SP, v.9, n.1, p. 21-28, 2007.

SIMOPOULOS, A. P. The omega-6/omega-3 fatty acidsratio, genetic variation, and cardiovascular disease. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition**, v.17, p131-134, 2008.

SOAVE, J.; MOARES, S. A. de. **Medidas de controle de doenças transmitidas por sementes**. In: SOAVE, J.; WETZEL, M. M V. da S. ed. *Patologia de sementes*. Campinas: Fundação Cargill, 1987. p.192-259.

SOGI, D. S., SHIVHARE, U. S., GARG, S. K. e BAWA, A. S. Water Sorption Isotherm and Drying Characteristics of Tomato Seeds. **Byosystems Engineering**, v.84, n. 3, p.297-301, 2003.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. F.; "The results of the COST 90 project on water activity. In: JOWITT, R. (Ed.) *Physical Properties of Foods*."; Applied Science Publishers, London, p.65-91, 1983.

SRINIVASAKANNAN, C.; BALASUBRAMANIAN, N. Estimation of diffusion parameters in fluidizerd bed drying. **Advanced Powder Technology**. V. 20, p. 390-394, 2009.

STRUMILLO, C., KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. **Switzerland**: Gordon and Breach Science Publishers. 1986.

TAQUEDA, M. E. S.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. **Planejamento e análise estatística de experimentos aplicados ao beneficiamento de produtos naturais**. In: FARIA, L. J. G e COSTA, C. M. L. (Coords.) *Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais*. Belém, UFPA/NUMA/PEMA, p. 205-2019, 1998. (Série Poema, 7).

TARPILA, A; WENNBORG, T; TARPILA, S. Flaxseed as a functional food. **Current Topics in Nutraceutical Research**, v.3, n.3, p.167-188, 2005.

TEIXEIRA NETO, R. O., QUAST, D. G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. **Manual Técnico ITAL**, v. 8, p. 141-197, 1993.

TEUNOU E., PONCELET D.: *Batch* and continuous fluid bed coating – review and state of the art. **Journal of Food Engineering**, v.53, p. 325–340. 2002.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal Food Engineering**, v. 61, p. 365-371, 2004.

TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Simulation of thin-layer drying of corn by means of the diffusional. *Lebens-Wiss. U.-Technl.*, 21, 83-86, 1988.

TRUCOM, CONCEIÇÃO. A importância da linhaça na saúde. 151 pags. Editora A saúde. São Paulo. 2006.

USDA **National Nutrient**. Database for Standard Reference, Release 18 (2007), Disponível:<<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>> Acessado em: 15 de Abril de 2009.

VAN BRACKEL, J. **Mass Transfer in Convective Drying**. In: MUJUNDAR, A. S. *Advances in Drying*, Washington: Hemisphere Publishing Corporation, p. 217-267.

VAN DEN BERG, C., BRUIN, S. **Water activity and its estimation in food systems**. In: Rockland, L.B., Stewart, F. (Eds.), *Water Activity: Influence on Food Quality*. Academic Press, New York, p. 147-177, 1981.

VANECEK, C., MARKVART, M. AND DRBOHLAR, R. 1966.**Fluidized bed Drying**, *Lenard Hill London*, UK.

VARLET, V.; PROST, C.; SEROT, T. Analytical, nutritional and clinical methods volatile aldehydes in smoked fish: analysis methods, occurrence and mechanisms of formation. **Food Chemistry**, v.105, p.1536-56, 2007.

VIJAIMOHAN, K. et al. Beneficial effects of alpha linolenic acid rich flaxseed oil on growth performance and hepatic cholesterol metabolism in high fat diet fed rats. **Life Sciences**, v.79,n.5, p.448-454, jun.2006.

VILLARROEL, M; PINO, L; HAZBÚN, J. **Desarrollo de una formulación optimizada de mousse de linaza (*Linum usitatissimum* L.)**. Archivos Latino americanos de Nutrición, Caracas, n.2, jun.2006. Disponível em: <<http://www.scielo.org>>. Acesso em 15 out.2008.

VILLELA, F. A. **Efeitos da secagem intermitente sobre a qualidade de sementes de milho**. 1991. 104f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Esalq-USP,1991.

VILLELA, F. A; SILVA, W. R Curvas de secagem de sementes de milho utilizando o método intermitente. **Ciência Agrícola Piracicaba**, v.49, n.1, p. 145-153,1992.

WANI, A. A.; SOGI, D. S.; SHIVHARE, U. S.; AHMED, I.; KAUR, D. Moisture adsorption isotherms of watermelon seeds and kernels. **Drying Technology**, v. 24, p. 99-104, 2006.

WEN, C. Y.; YU, Y. H. A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity, **AI ChE Journal**, vol. 12, p. 610, 1966.

WIESENFELD, P. W. *et al.* Flaxseed increased Y-linolenic and eicosapentaenoic acid and decreased arachidonic acid in serum and tissues of rat dams and offspring. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, n.6, p.841-855, 2003.

WONG, D. W. S. **Química de los alimentos: mecanismos y teoría**. Zaragoza: AcríbiaS.A,1995.

YOSHIARA, L. Y. **Efeito do método de cocção sobre o teor de ômega 3 em pescado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2007.

YOUDIM, K. A., MARTIN, A.; JOSEPH, J. A. Essential fatty acids and the brain: possible health implications. **Journal of Developmental Neuroscience**, v.18, p.383-399, 2000.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review. **Journal of Applied Chemistry**. v. 17, p. 241-245, 1967.

ZHENG, X.; TORSTENSEN, B. E.; TOCHER, D. R.; DICK, J. R. ; HENDERSON, R. J.; BELL, J.G. Environmental and dietary influences on highly unsaturated fatty acid biosynthesis and expression of fatty acyl desaturase and elongase genes in liver of Atlantic salmon (Salmo salar). **Biochemical and Biophysical Acta**, v.1734, p.13-24, 2005.

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

APÊNDICE A

GRÁFICO QUE DESCREVE O AJUSTE MATEMÁTICO DO MODELO DE PELEG, E AS TENDÊNCIAS DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS TESTADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE DESSORÇÃO DAS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.)

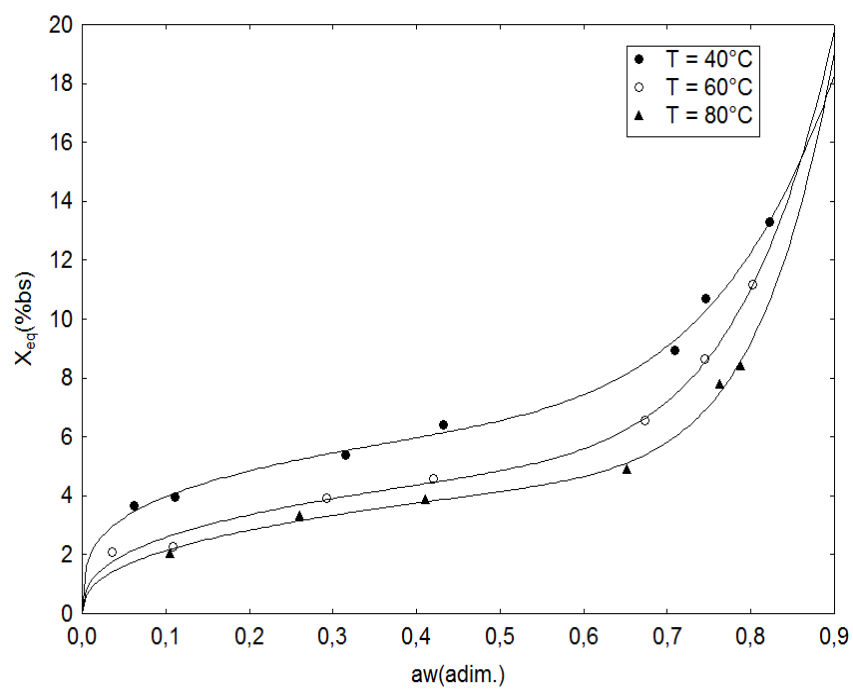


Gráfico A1. Isotermas de dessorção de umidade da semente de linhaça *in natura* a diferentes temperaturas ajustadas ao modelo Peleg

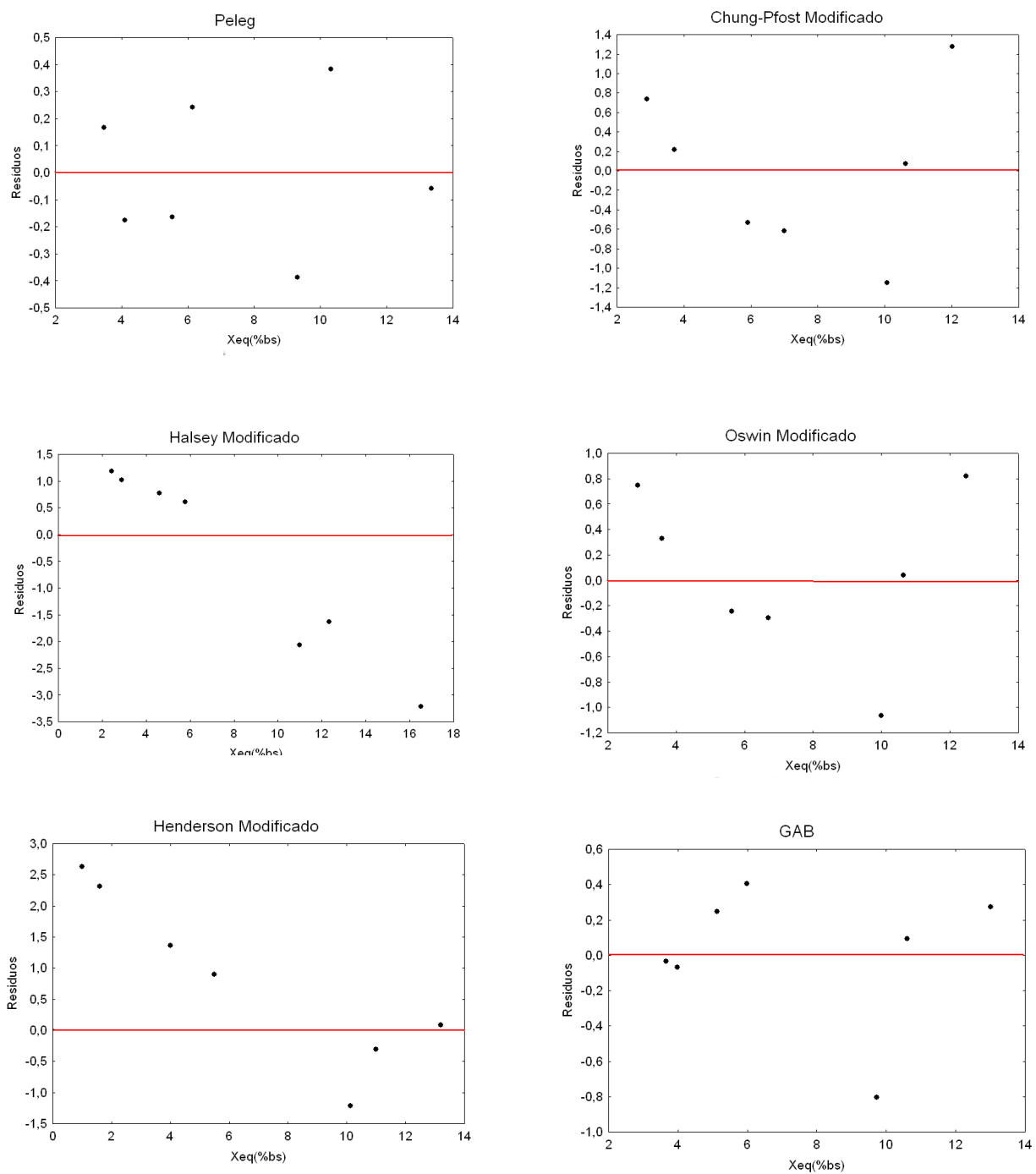


Gráfico A2. Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessorção das sementes de linhaça, na temperatura de 40°C

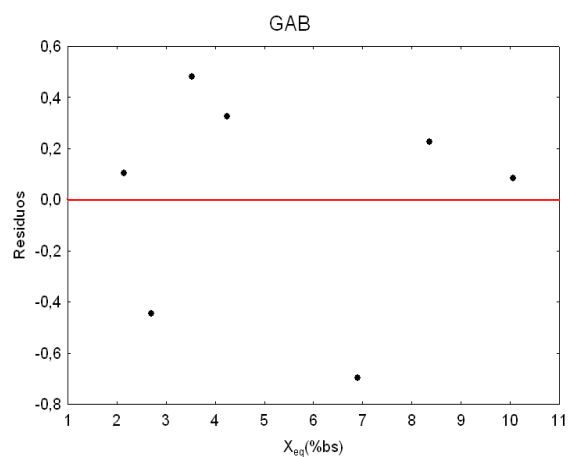
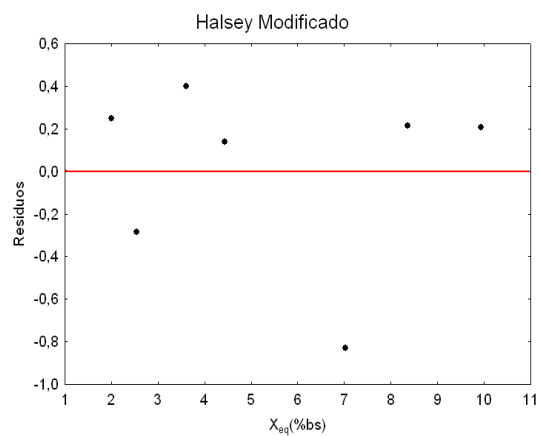
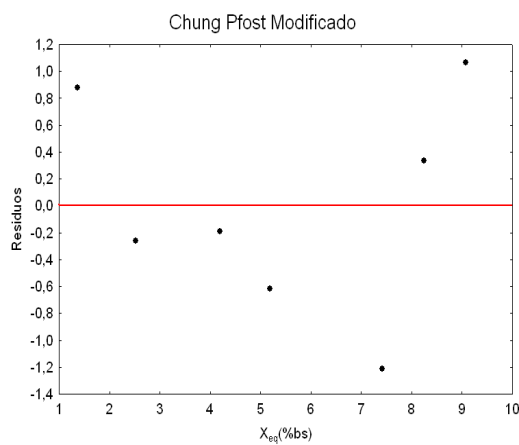
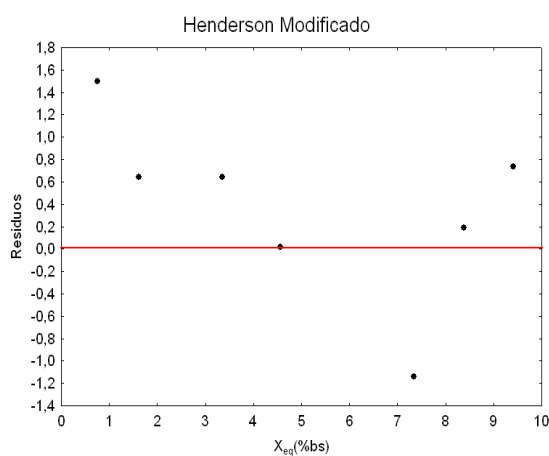
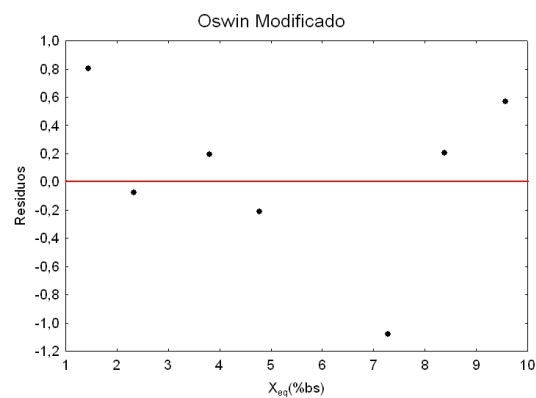
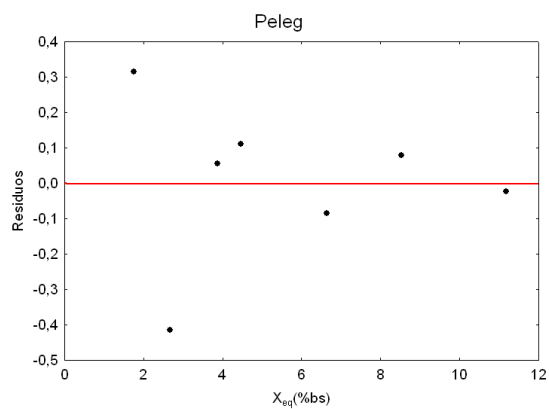


Gráfico A3. Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de desorção das sementes de linhaça, na temperatura de 60°C

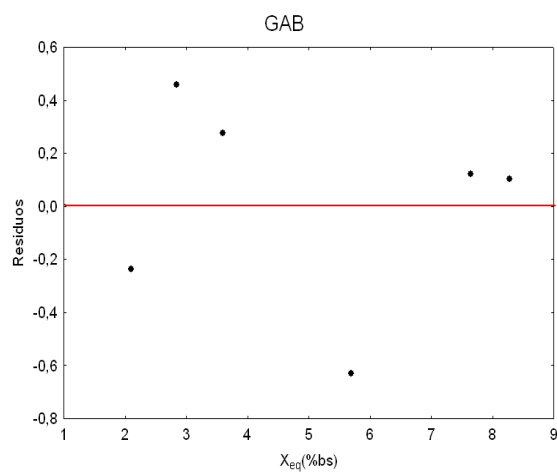
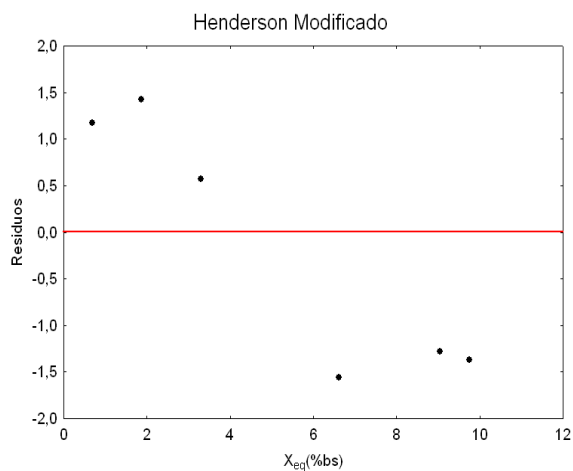
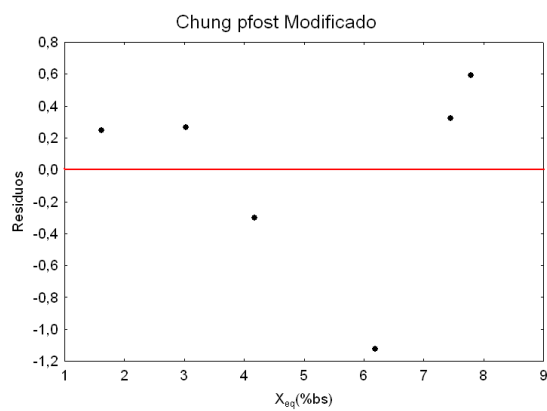
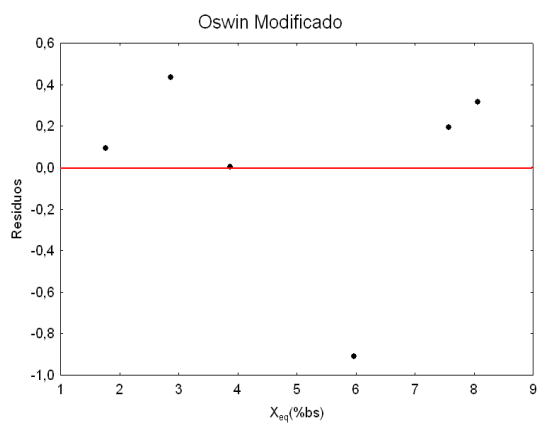
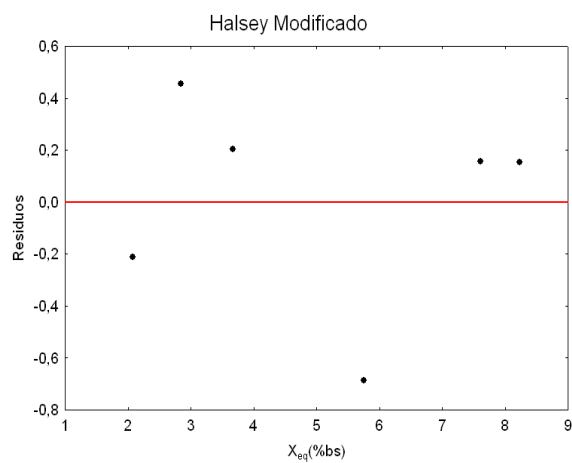
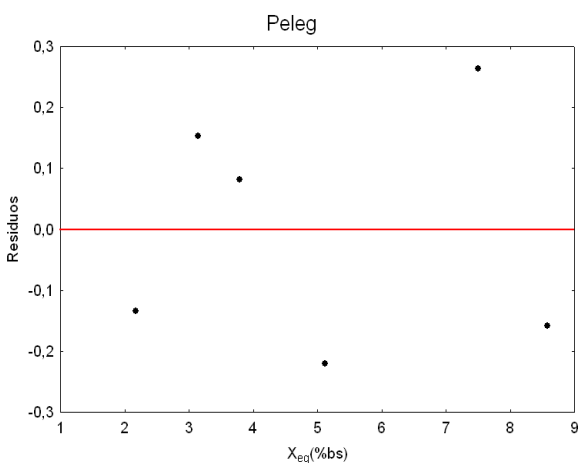


Gráfico A4. Distribuição dos resíduos para os seis modelos matemáticos testados para descrever o processo de dessecção das sementes de linhaça, na temperatura de 80°C

APÊNDICE B

**DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA OS CINCO MODELOS
MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA DESCREVER A CINÉTICA DE
SECAGEM DAS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.) EM
LEITO FIXO E FLUIDIZADO.**

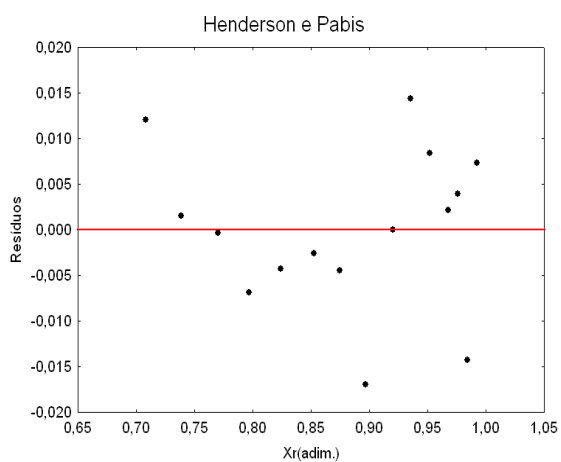
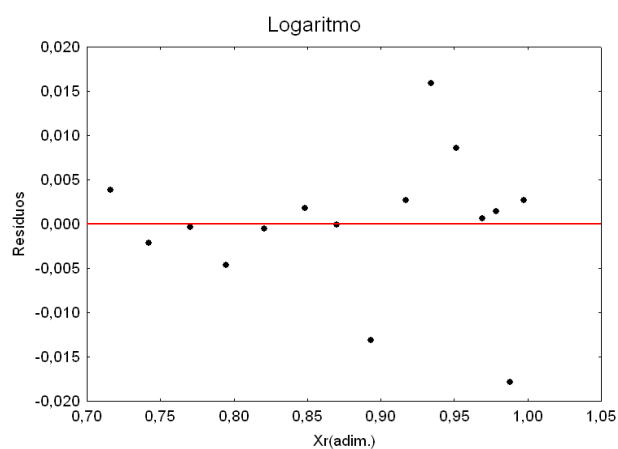
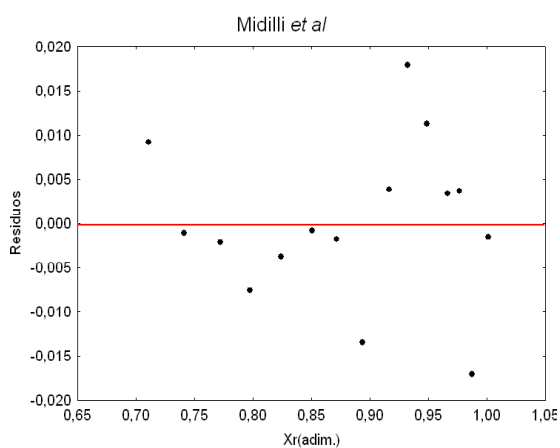
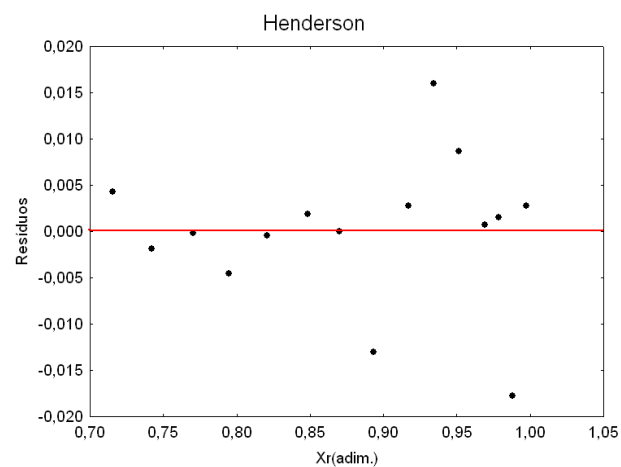
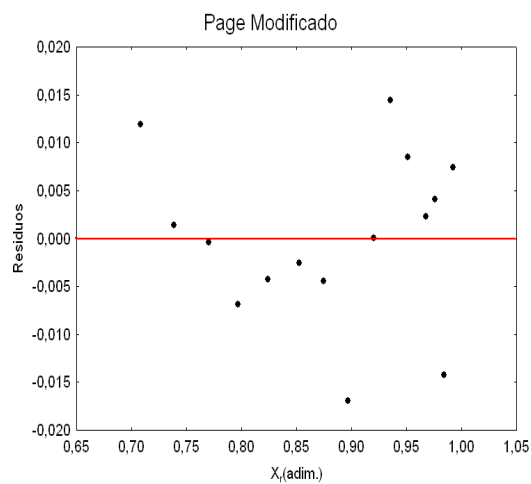


Gráfico B1. Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 40°C

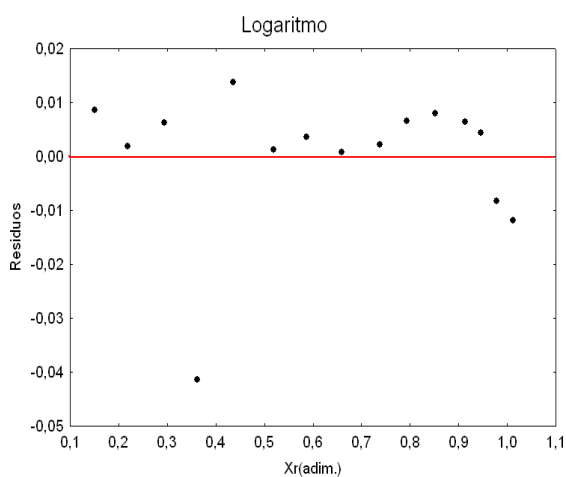
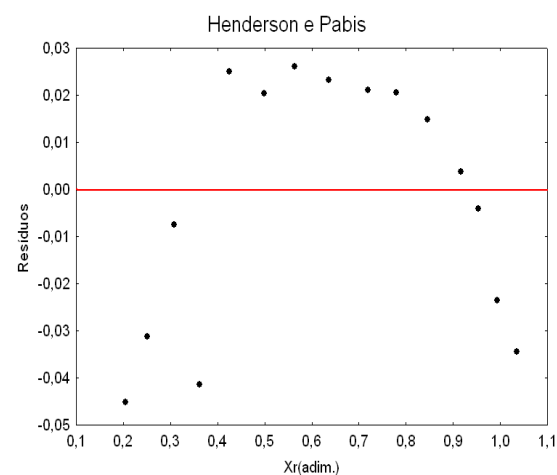
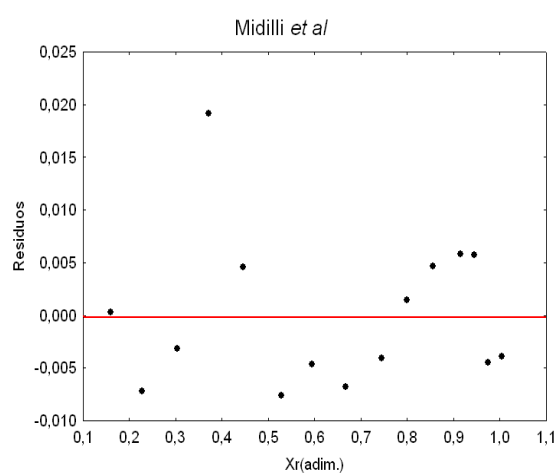
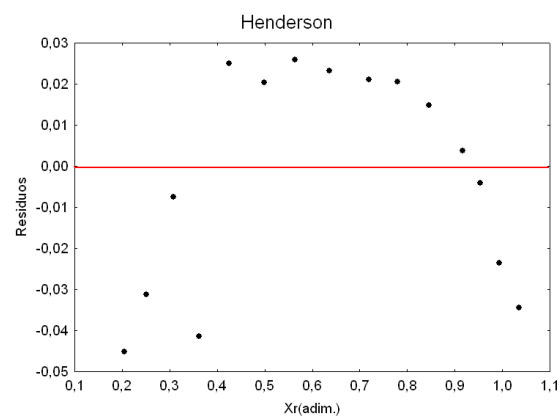
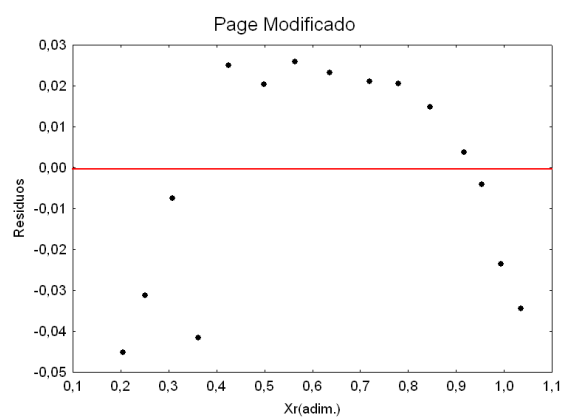


Gráfico B2. Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 60°C

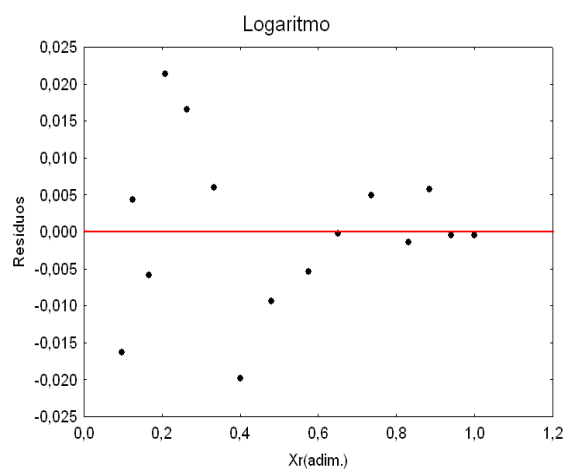
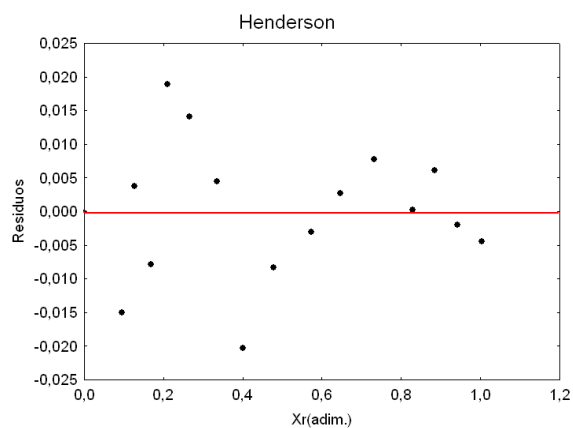
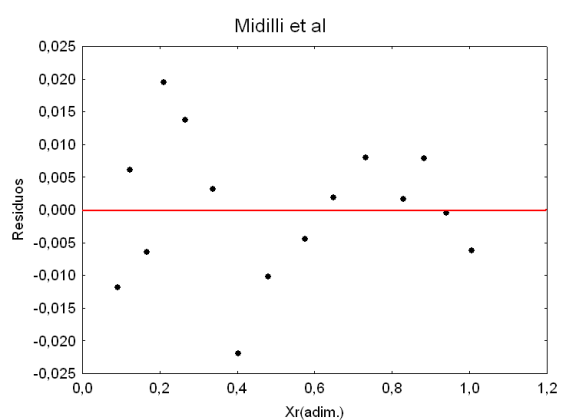
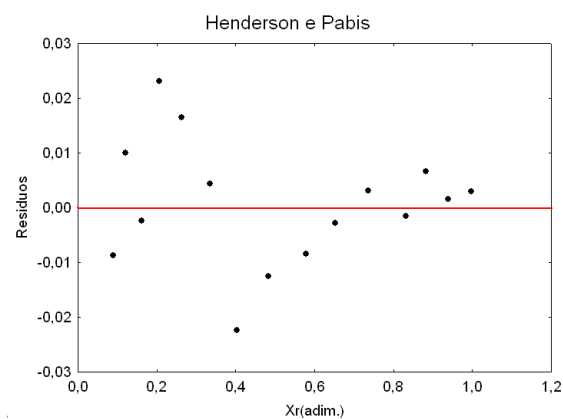
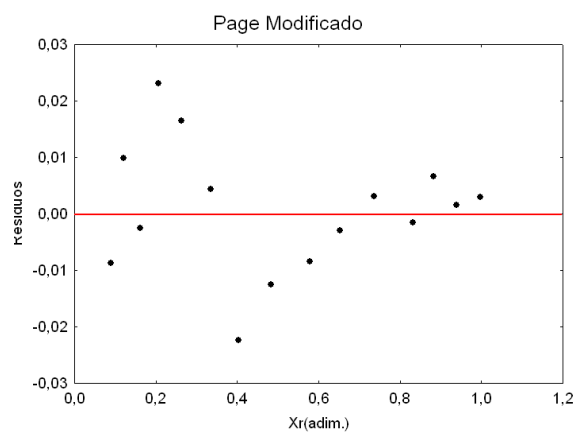


Gráfico B3. Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fixo, na temperatura de 80°C

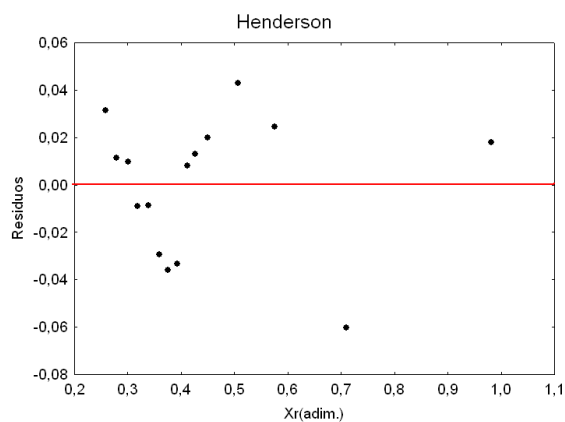
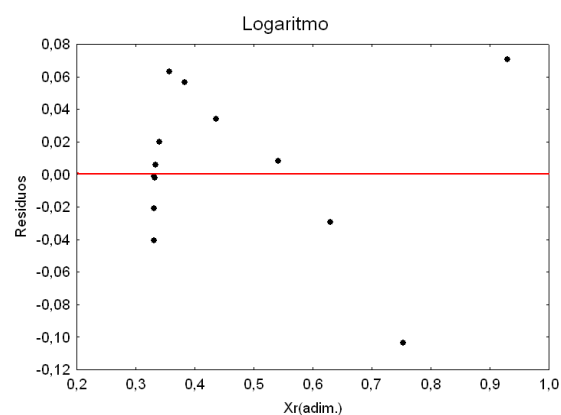
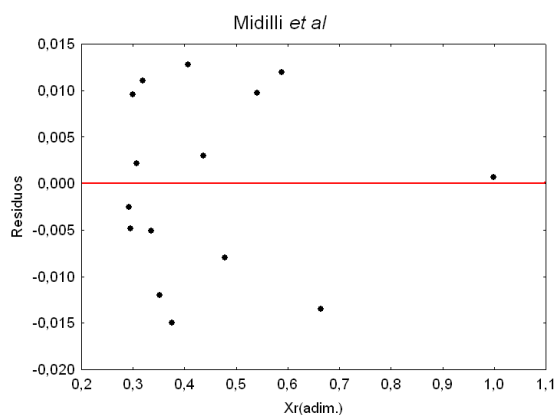
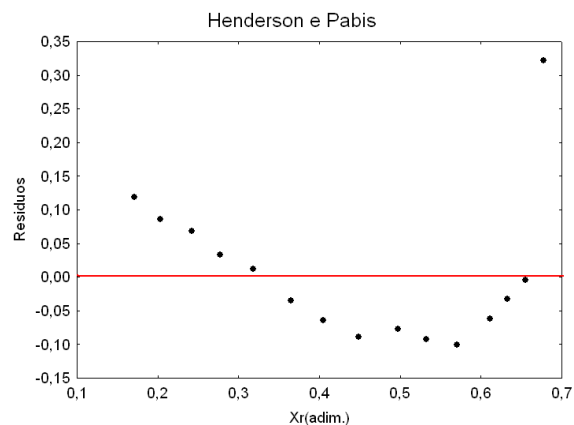
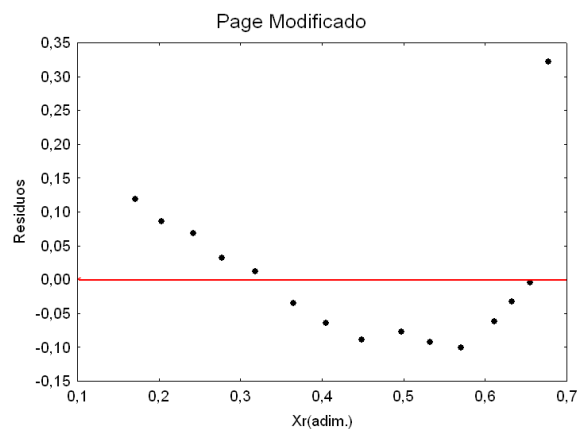


Gráfico B4. Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 40°C

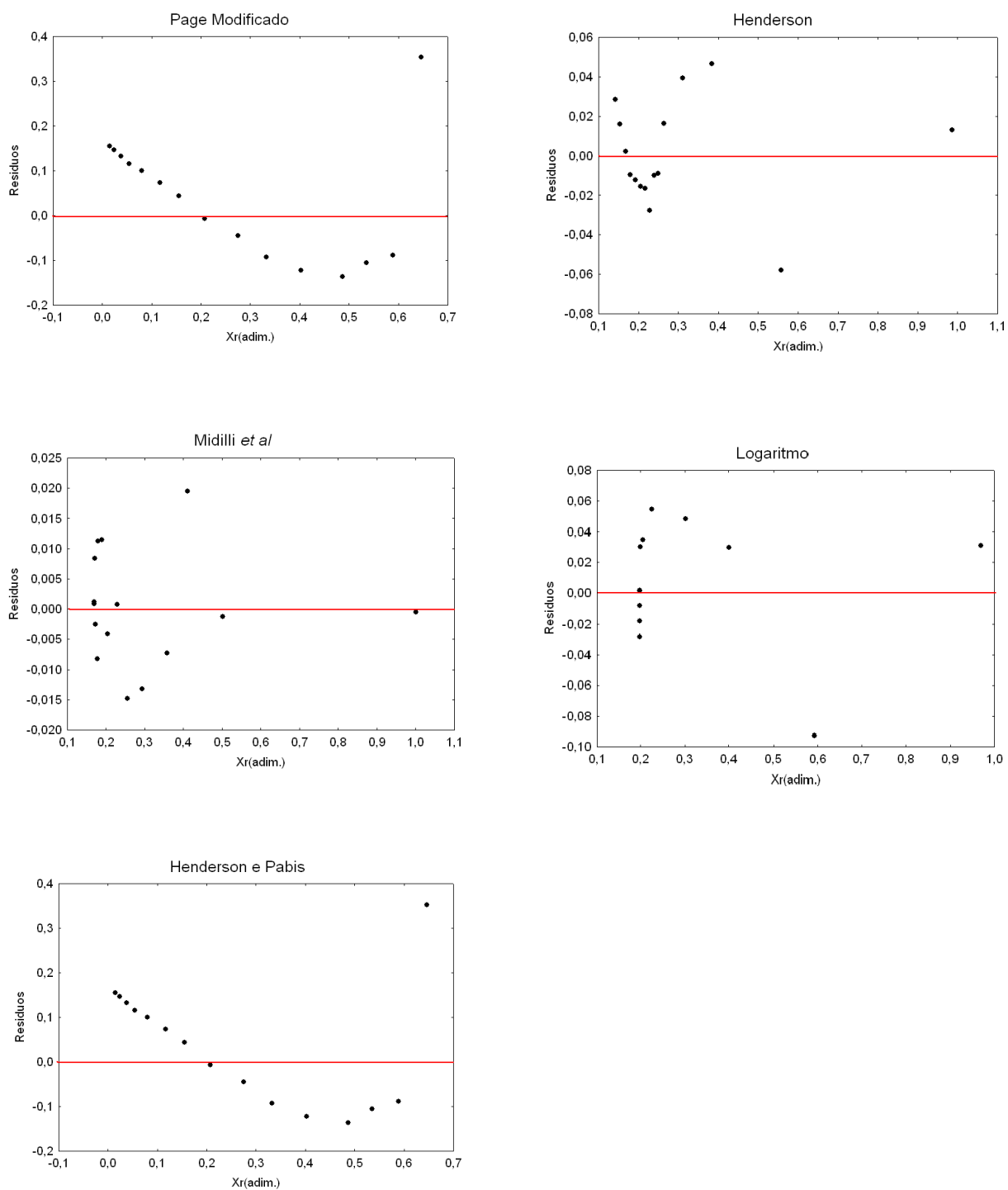


Gráfico B5. Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 60°C

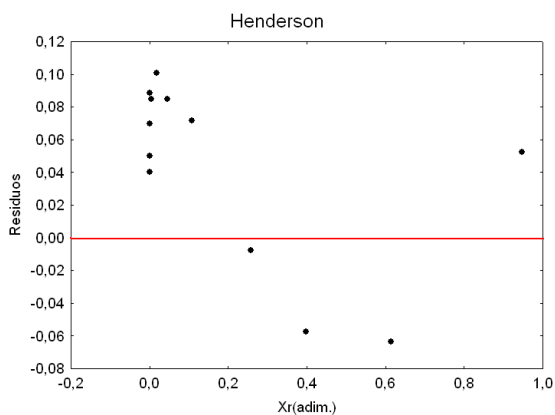
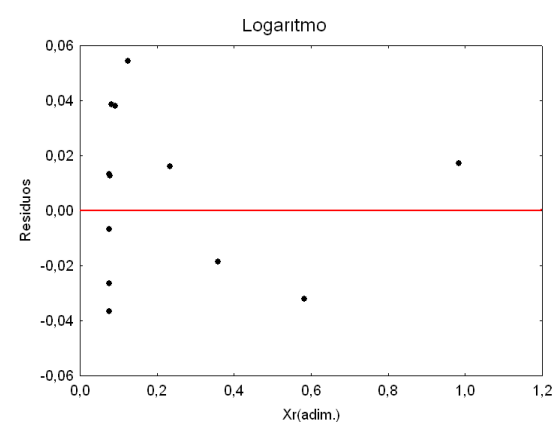
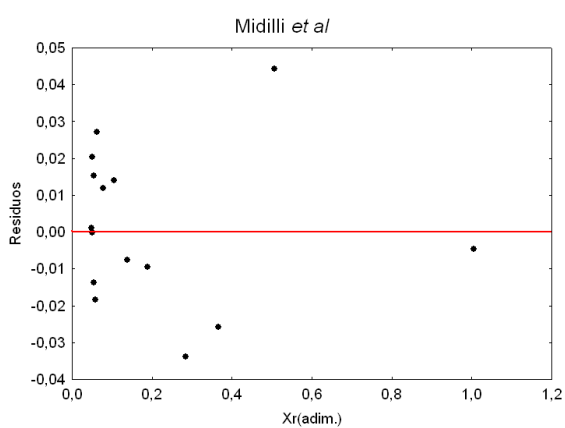
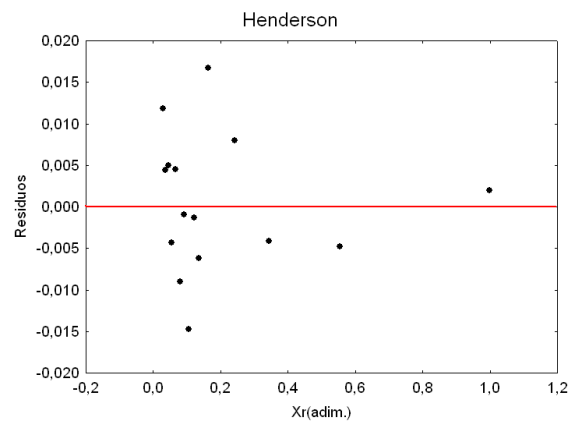
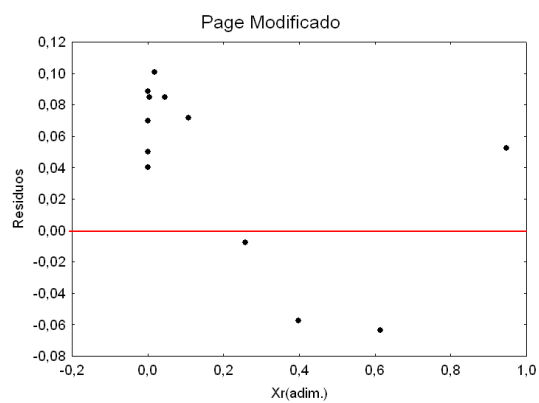


Gráfico B6: Distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos testados para descrever a cinética de secagem das sementes de linhaça em leito fluidizado, na temperatura de 80°C

APÊNDICE C

GRÁFICOS DA TAXA DE SECAGEM PARA AS SEMENTES DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.) EM LEITO FIXO E FLUIDIZADO

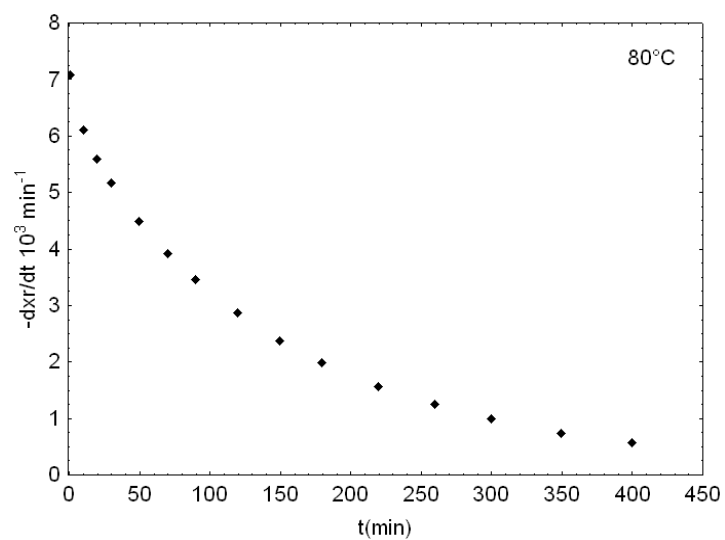
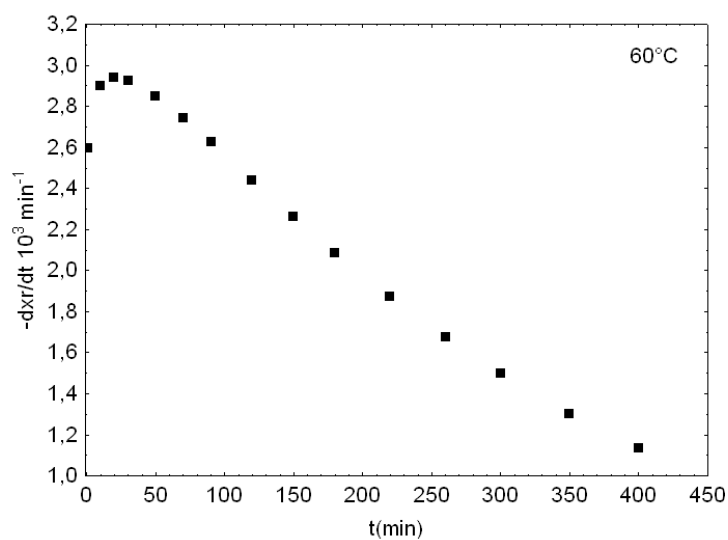
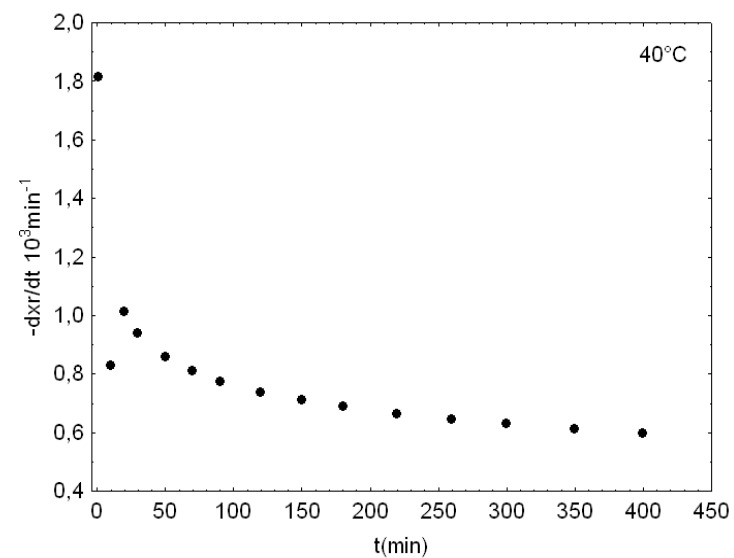


Gráfico C1.Taxa de secagem em função do tempo para o leito fixo

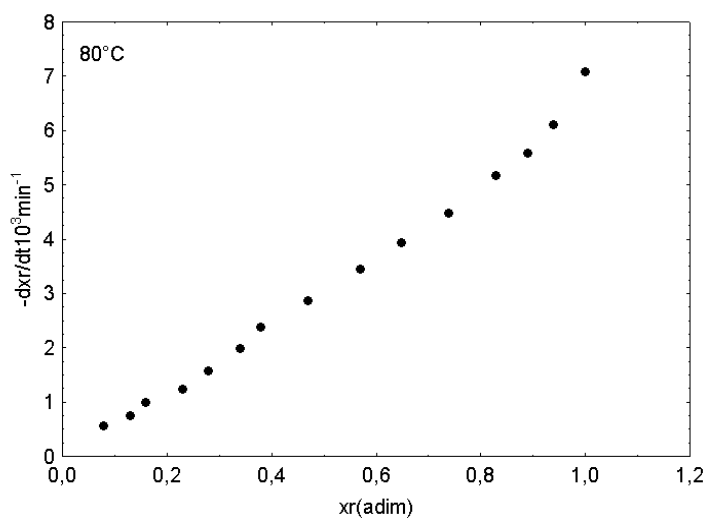
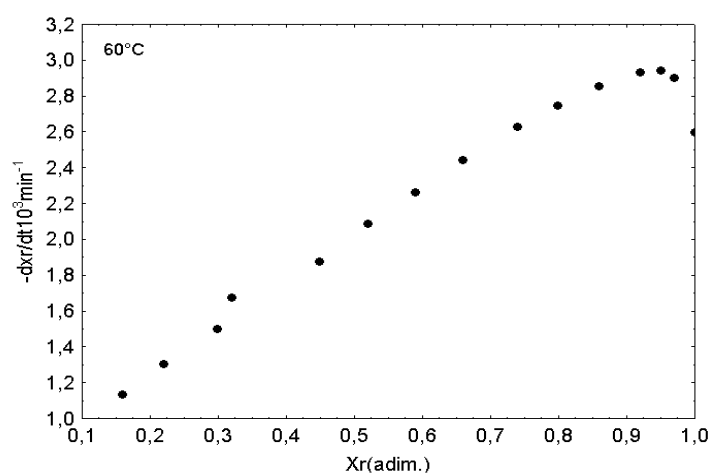
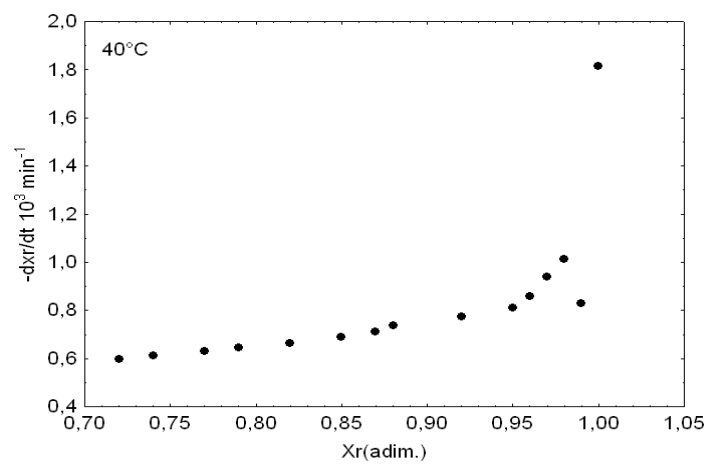


Gráfico C2.Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade para o leito fixo

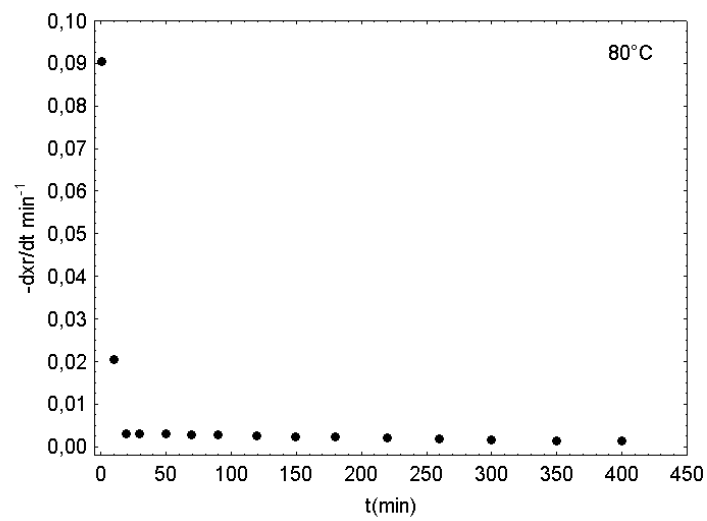
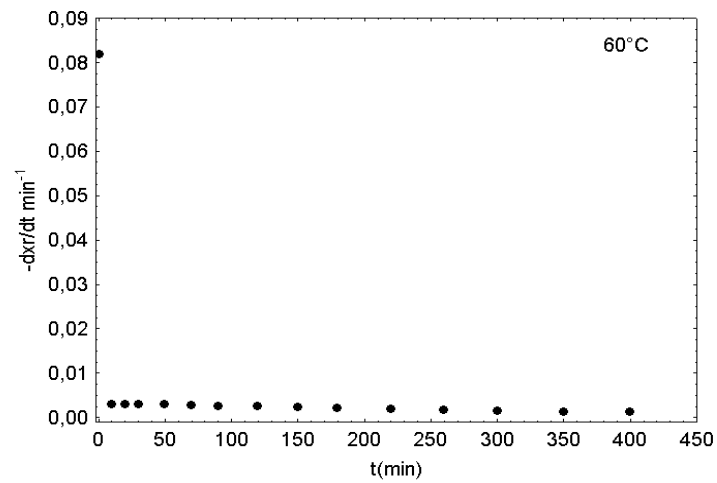
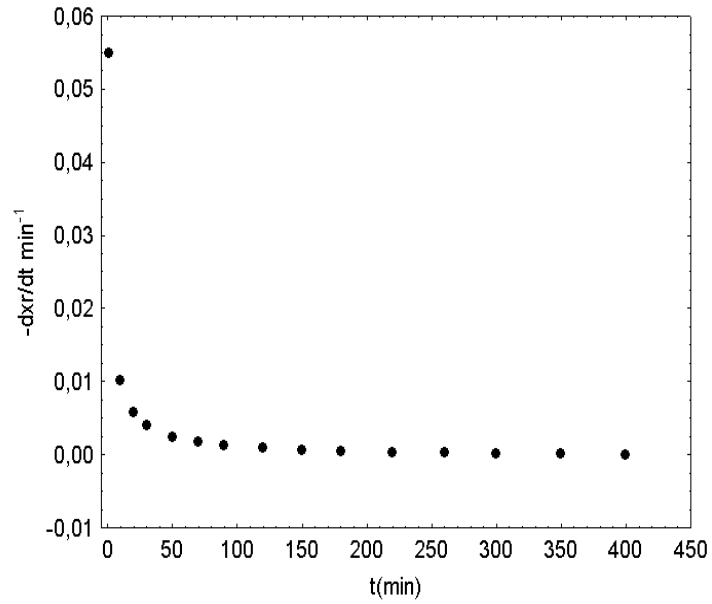


Gráfico C3.Taxa de secagem em função do tempo para o leito fluidizado

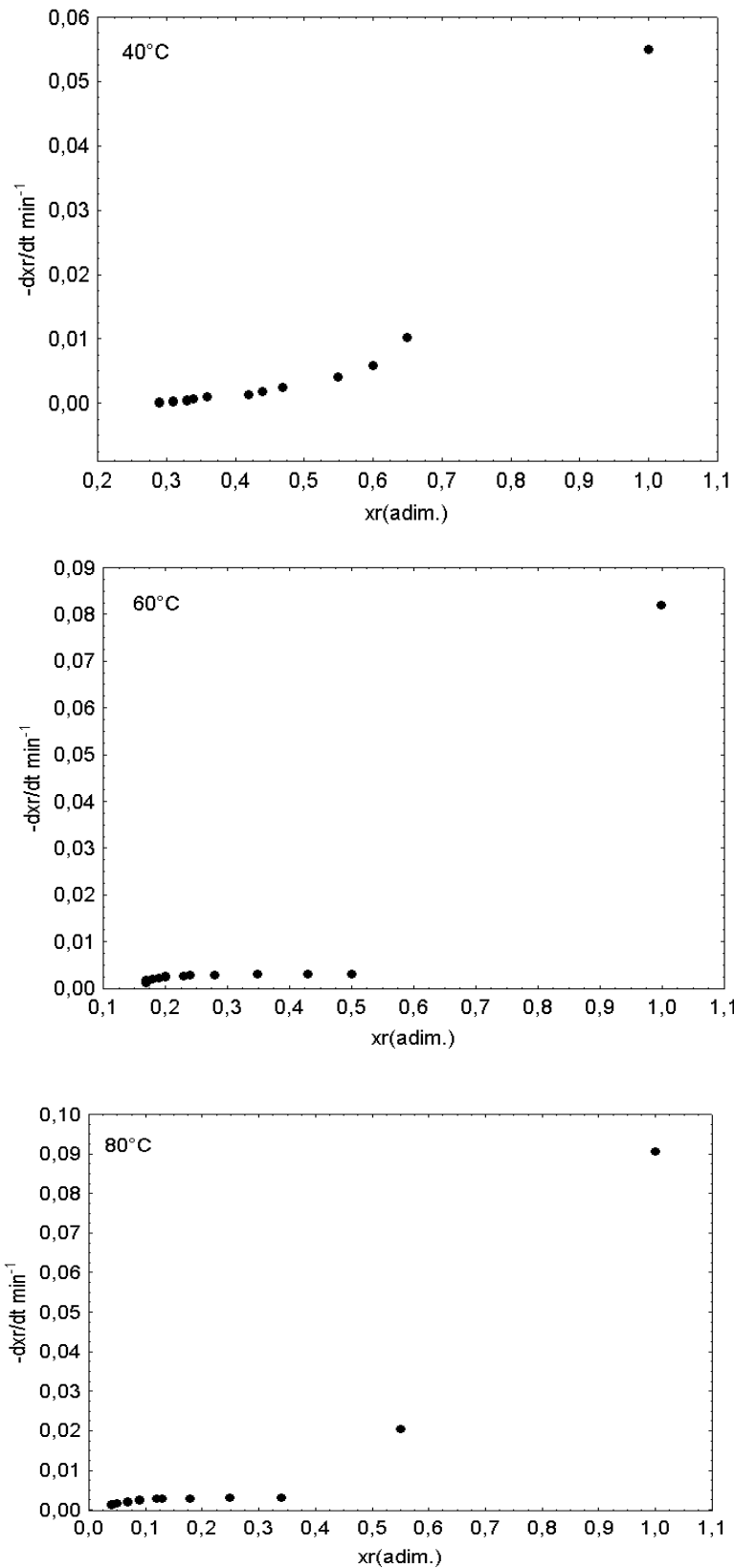


Gráfico C4.Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade para o leito fluidizado

APENDICE D

FUNÇÃO DESEJABILIDADE

Akhanazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007) descrevem a técnica de otimização simultânea denominada “Função desejabilidade”, porém no trabalho desenvolvido por Costa (2003) a técnica é descrita como segue: para cada resposta $\mathbf{Y}_i(\mathbf{x})$, a Função Desejabilidade $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i)$ assume números entre 0 e 1 para possíveis valores de $\mathbf{Y}_i$, com $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 0$ representando um valor completamente indesejável e $\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 1$ representando um valor completamente desejável ou ideal. As desejabilidades individuais são então combinadas utilizando-se a média geométrica, que fornece a desejabilidade global $\mathbf{D}$:

$$D = \sqrt[d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times \dots \times d_k(Y_k)]{\quad} \quad (D1)$$

Em que: $\mathbf{k}$ denota o número de respostas. Se qualquer resposta $\mathbf{Y}_i$ for completamente indesejável ($\mathbf{d}_i(\mathbf{Y}_i) = 0$), então a desejabilidade global é igual a zero. Na prática, os valores ajustados $\hat{\mathbf{Y}}_i$ são usados no lugar de $\mathbf{Y}_i$.

Dependendo da resposta que se deseja obter, ou seja, se deve ser maximizada, minimizada ou assumido um valor intermediário, diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas. O programa *Statistica*TM 7.0, utiliza uma classe de funções desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que é baseada no seguinte princípio: seja $\mathbf{I}_i$, $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{M}_i$, os valores inferior, superior e mediano, respectivamente, os quais são desejados para a resposta $\mathbf{Y}_i$, com $\mathbf{I}_i \leq \mathbf{M}_i \leq \mathbf{S}_i$.

Se a resposta é do tipo mediana, então sua função desejabilidade individual é

$$d_i(\hat{\mathbf{Y}}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{\mathbf{Y}}_i(x) < \mathbf{I}_i \\ \left(\frac{\hat{\mathbf{Y}}_i(x) - \mathbf{I}_i}{\mathbf{M}_i - \mathbf{I}_i} \right)^s & \text{se } \mathbf{I}_i \leq \hat{\mathbf{Y}}_i(x) \leq \mathbf{M}_i \\ \left(\frac{\hat{\mathbf{Y}}_i(x) - \mathbf{S}_i}{\mathbf{M}_i - \mathbf{S}_i} \right)^t & \text{se } \mathbf{M}_i \leq \hat{\mathbf{Y}}_i(x) \leq \mathbf{S}_i \\ 0 & \text{se } \hat{\mathbf{Y}}_i(x) > \mathbf{S}_i \end{cases} \quad D2$$

Os expoentes s e t determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Para $s = t = 1$, a função desejabilidade aumenta linearmente com M_i ; para $s < 1$, $t < 1$, a função é convexa; e para $s > 1$, $t > 1$, a função é côncava.

Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida da seguinte forma:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > M_i \end{cases} \quad (D3)$$

Em que M_i , neste caso, é interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta.

Finalmente, para minimizar a resposta, utiliza-se a seguinte definição:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^s & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (D4)$$

A desejabilidade, portanto, consiste em três etapas: primeiro, conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as k respostas; segundo, definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta; e por último, maximizar a desejabilidade global D , em relação aos fatores controlados.

Segundo Akhanazarova e Kafarov (1982), os valores numéricos de d e D e seus respectivos conceitos de qualidade, podem ser classificados de acordo com os índices sumarizados na Tabela D1.

Tabela D1. Valores escalonados de d ou D

Valores d ou D (desejabilidade)	Descrição da resposta (qualidade equivalente)
0,80 a 1,00	aceitável e excelente
0,62 a 0,80	aceitável e bom
0,37 a 0,63	Aceitável porém pobre
0,20 a 0,37	valor limite
0,00 a 0,20	Inaceitável

Fonte: Akhanazarova e Kafarov (1982)