

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parcer

Este exemplar corresponde a cópia final  
da tese defendida por Laura Akemi Ogihara  
e aprovada pela Comissão Julgadora em  
06.07.89.  
Campinas, 06 de julho de 1989.

João Guis. Kieck  
Presidente da Banca

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SECAGEM DE  
MILHO VERDE E ENSAIOS DE ARMAZENAMENTO

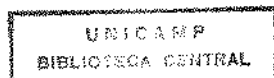
Laura Akemi Ogihara  
Engenheira Química

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
Orientador

18/89

"Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos  
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do  
título de MESTRE em Engenharia de Alimentos."

Campinas, junho de 1989.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. THEO GUENTER KIECKBUSCH pela orientação segura, apoio e dedicação com que sempre me distinguiu.

Ao projeto "Estudo da utilização de novos cultivares de milho mais nutritivos em produtos especiais para alimentação humana" da UNICAMP/FEA/FUNCAMP/FINEP (processo n° 3645/85) pela matéria-prima concedida.

A Vera Lúcia B. Kimura do Laboratório de Colorimetria do Centro de Tecnologia da UNICAMP pelo auxílio na análise de cor.

A CNPq, CAPES, FAPESP, UNICAMP e FAP pelo auxílio financeiro.

A Eng. Adriana Akie Watanabe pelas informações na utilização do pacote estatístico SAS.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos, da Biblioteca e do Centro de Computação que contribuíram para a realização deste trabalho.

A Associação Brasileira da Indústria da Alimentação (ABIA) pelo fornecimento de cópias.

E, em especial, aos meus amigos pelo apoio, carinho, força e amizade de sempre.

## ÍNDICE

Índice.....	i
Nomenclatura.....	iii
Resumo.....	vi
Summary.....	viii
I. Introdução.....	1
II. Revisão Bibliográfica.....	4
II.1 Caracterização do milho verde para desidratação.....	4
II.1.1 Seleção de variedades.....	5
II.1.2 Definição do grau de maturação.....	6
II.1.3 Determinação das condições de branqueamento.....	7
II.1.4 Seleção das condições de secagem.....	11
II.1.5 Uso de aditivos (pré-tratamentos).....	15
a. Tratamento com sulfito.....	15
b. Tratamento com oleato de etila.....	17
II.1.6 Armazenamento.....	21
II.2 Aplicação da vibração durante a secagem.....	24
II.3 Cinética de desidratação de milho verde.....	28
II.3.1 Introdução.....	28
II.3.2 Mecanismos de migração de água.....	29
a. Introdução.....	29
b. Modelos matemáticos de secagem.....	31
III. Materiais e Métodos.....	40
III.1 Matéria-prima.....	40
III.2 Equipamento e operação de secagem.....	43
III.3 Armazenamento.....	49

IV. Análise dos Resultados.....	51
IV.1 Influência de técnicas de preparo e conservação.....	51
IV.1.1 Efeito do corte (debulhamento).....	51
IV.1.2 Efeito do congelamento.....	53
IV.1.3 Efeito da velocidade de descongelamento.....	55
IV.2 Efeito da vibração na secagem.....	57
IV.3 Efeito da temperatura do ar.....	65
IV.4 Efeito do branqueamento e do oleato de etila.....	70
IV.5 Efeito do grau de maturação.....	73
IV.6 Modelos matemáticos.....	77
IV.7 Análise de cor para milho Nutrimaiz no estágio de milho verde, armazenado a 21,5°C.....	87
V. Atividade de Água de Milho Verde.....	94
V.1 Introdução.....	94
V.2 Isoterma de sorção.....	96
V.3 Caracterização teórica da isoterma.....	100
V.4 Materiais e métodos.....	109
V.5 Análise dos resultados.....	112
V.5.1 Levantamento da curva de equilíbrio.....	112
V.5.2 Nutrimaiz no estágio de milho verde.....	115
V.5.3 Normal no estágio de milho verde.....	126
VI. Conclusões.....	137
Apêndice A - Regressão não-linear da equação de GAB.....	139
Apêndice B - Regressão linear da equação de GAB.....	148
Referências Bibliográficas.....	157

## NOMENCLATURA

- $a$  = parâmetro de cor, vermelho (Eq. III.4)
- $a$  = constante da equação (V.6)
- $A$  = amplitude de vibração, mm
- $A$  = constante da equação (II.4)
- $a_v$  = atividade de água
- $b$  = parâmetro de cor, amarelo (Eq. III.5)
- $B$  = constante da equação (II.4)
- $C$  = constante relacionada com o calor de sorção (Eq. V.3)
- $C$  = constante de Guggenheim (Eq. V.4)
- $c'$  = constante da expressão da constante de Guggenheim (Eq. V.4)
- $D$  = coeficiente de difusão,  $m^2/s$  (Eq. II.1)
- $f$  = frequência de vibração, Hz
- $F$  = fator de correção, s (Eq. II.8)
- $F_a$  = força atuante sobre a partícula devido ao atrito com o gás
- $F_v$  = força atuante sobre a partícula devido à vibração
- $Ah$  = queda de pressão através do medidor de orifício, mm querosene  
(Eq. III.2)
- $\Delta h_i$  = pressão do ar no leito, no início da secagem, mm querosene
- $\Delta h_f$  = pressão do ar no leito, no final da secagem, mm querosene
- $H_l$  = calor de condensação de vapor de água pura (Eq. V.4)
- $H_m$  = calor total de sorção da primeira camada (Eq. V.4)
- $H_n$  = calor total de sorção das multicamadas (Eq. V.4)
- $k$  = constante das equações (II.2) e (II.5)
- $k$  = fator de correção das moléculas da multicamada (Eq. V.4)

$k'$  = constante da expressão do fator de correção  $k$  (Eq. V.4)  
 $K$  = coeficiente angular da parte inicial da curva de secagem,  $s^{-1}$   
 pode ser obtida pelas equações (II.8) e (II.9)  
 $L$  = parâmetro de cor, luminosidade (Eq. III.3)  
 $m$  = massa de grãos de milho, g  
 $m$  = constante da equação (V.8)  
 $n$  = constante da equação (V.9)  
 $n$  = quantidade de grãos de milho  
 $n$  = número de pontos experimentais (Eq. V.9)  
 $N$  = constante da equação (II.5)  
 $P$  = módulo de desvio relativo médio (Eq. V.9)  
 $P_r$  = pressão parcial de vapor d'água no ar de secagem (K),  $N/m^2$   
 (Eq. II.8 e II.9)  
 $P_{rs}$  = pressão de vapor d'água na temperatura de bulbo seco (K),  
 $N/m^2$  (Eq. II.8)  
 $P_w$  = pressão de vapor d'água na temperatura de bulbo úmido (K),  
 $N/m^2$  (Eq. II.9)  
 $P_v$  = pressão de vapor d'água no alimento (Eq. V.1)  
 $P^o$  = pressão de vapor de água pura (Eq. V.1)  
 $r$  = constante das equações (V.6) e (V.7)  
 $R$  = constante dos gases ideais (Eq. V.4 e V.6)  
 $R$  = resistência ao transporte de massa,  $Ns/m^2$  (Eq. II.8)  
 $R_t$  = resistência ao transporte de massa,  $Ns/m^2$  (Eq. II.9)  
 $R^2$  = coeficiente de correlação da regressão linear  
 $\%R$  = erro relativo médio (Eq. V.11)  
 $s$  = constante da equação (V.7)  
 $S$  = soma dos quadrados dos resíduos (Eq. V.10)

$t$  = tempo de secagem

$t_r$  = tempo reduzido (Eq. II.7)

$T$  = temperatura de secagem

$v$  = velocidade do ar de secagem, m/s

$\dot{V}_{ar}$  = vazão do ar de entrada, m<sup>3</sup>/s (Eq. III.2)

$X$  = teor de umidade, ga/gss

$X_e$  = teor de umidade de equilíbrio, ga/gss

$X_{de}$  = conceito de teor de umidade de equilíbrio dinâmico, ga/gss

$X_o$  = teor de umidade inicial, ga/gss

$X_r$  = teor de umidade adimensional =  $(X - X_e)/(X_o - X_e)$

$X_r'$  = teor de umidade adimensional =  $X/X_o$  (Eq. II.6)

$X_f$  = teor de umidade final para armazenamento, ga/gss

$X_m$  = teor de umidade da monocamada, ga/gss

$X_t$  = teor de umidade experimental, ga/gss (Eq. V.9)

$X_{pt}$  = teor de umidade calculado, ga/gss (Eq. V.9)

$X, Y, Z$  = valores triestímulos do sistema C.I.E.

(Eq. III.3, III.4 e III.5)

URE = umidade relativa de equilíbrio, % (Eq. V.2)

#### Letras Gregas

$\alpha$  = constante da equação V.5

$\beta$  = constante da equação V.5

$\gamma$  = constante da equação V.5

$\rho$  = densidade da querosene = 0,798 g/cm<sup>3</sup>

$\sigma$  = desvio padrão

$\theta$  =  $X/X_m$  (Eq. V.6)

## RESUMO

Este trabalho objetivou estabelecer parâmetros adequados para a produção de milho verde desidratado utilizando o cultivar Nutrimaiz, de elevado valor nutritivo, em secador vibro-fluidizado. Como uma forma de comparação, foi utilizado o milho híbrido comercial (milho normal).

Foi dada consideração a aplicação dos pré-tratamentos (branqueamento com água em ebulição, imersão em emulsão aquosa fria de oleato de etila) e a aplicação da vibração, como meios de acelerar o processo de secagem. Avaliou-se ainda o efeito da temperatura do ar de secagem (40-70°C) e do grau de maturação do milho normal no estágio de milho verde.

Para complementar o trabalho, foi levantada a isoterma de adsorção e os resultados experimentais foram muito bem correlacionados pela Equação de GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer) não linearizada.

Ensaio de armazenamento a 21,5°C de milho Nutrimaiz, desidratado a diferentes níveis de umidade, embalados em potes hermeticamente fechados por 9 meses e em ausência de luz, sugerem que o limite máximo, para a melhor estocagem de milho verde desidratado, seja inferior a 5%.

As curvas de secagem em monocamada foram bem correlacionadas pela Equação de Page. Um melhor ajuste foi obtido com a utilização do conceito de teor de umidade de equilíbrio dinâmico.



Para correlacionar todas as curvas de secagem, utilizou-se o Modelo Generalizado das Duas Resistências de Brunello, obtendo-se, assim, uma relação única para representar a cinética de secagem a diferentes temperaturas do ar.

## SUMMARY

The objective of this work was to establish adequate parameters for the production of dehydrated sweet corn, using the Nutrimaiz variety, of high nutritional value in a vibro-fluidized bed dryer. Results were compared with those of commercial hybrid corn.

Consideration was given to pretreatments (blanching with boiling water, immersion in ethyl oleate emulsion) and application of vibration as ways to accelerate the drying process. The effect of air temperature (40-70°C) and degree of maturity of the sweet corn was evaluated.

This work was complemented with experimental adsorption isotherms and the results were well correlated with the GAB Equation (Guggenheim-Anderson-deBoer) in its non-linear form.

Storage tests, conducted at 21.5°C, with Nutrimaiz dehydrated to different levels of water content, maintained in sealed containers for up to 9 months and in the absence of light suggest that the upper limit of moisture content should be 5%.

The drying curves were well correlated by Page's Equation. The best fit was obtained using the dynamic equilibrium moisture content concept. To correlate all drying curves, Brunello's Generalized Model of Two Mass Transfer Resistances was applied and a single relationship that represent drying kinetics at different air temperatures was obtained.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O milho é uma das culturas (Gramíneas) mais bem estudadas tanto do ponto de vista da composição química e do valor nutritivo, quanto da sua constituição genética. É um alimento importante como fonte de calorias, de algumas vitaminas e de proteínas, sendo usado em larga escala na alimentação animal e humana (SGARBIERI *et al.*, 1982). O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de milho, com cerca de 25,8 milhões de toneladas colhidas em 1987. (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL, 1988).

O milho é geralmente colhido em dois estádios de maturação: verde (cerca de 25 dias após polinização) e seco (cerca de 60 dias após polinização). O milho normal seco é uma excelente fonte de carboidratos e relativamente pobre em proteínas, além de apresentar outros nutrientes importantes em sua composição como lipídios, vitaminas e sais minerais (SCHÖNHAUS, 1980). No Brasil, os principais produtos alimentícios elaborados, a partir do milho seco, são a farinha (fubá) e o amido (maizena).

O milho, apesar de ser um alimento importante como fonte de calorias, tem baixo valor nutricional, devido a sua deficiência em alguns aminoácidos essenciais, principalmente lisina e triptofano (SCHÖNHAUS, 1980). As pesquisas sobre o melhoramento genético da qualidade nutritiva do milho foram intensificadas a partir da descoberta de genes que afetam a síntese de proteínas no endosperma das sementes, capazes de aumentar os teores destes aminoácidos no grão. Um novo cultivar de milho doce, designado Nutrimaiz, foi desenvolvido pelo Departamento de Genética e

Evolução da Universidade Estadual de Campinas, que apresenta melhor composição em relação ao milho híbrido comercial (milho normal) em proteínas, carboidratos e fração lipídica, além de propriedades nutricionais mais favoráveis. Cabe ressaltar que o Nutrimaiz apresenta um período de colheita mais prolongado (3 a 4 semanas) como milho verde, devido a sua menor taxa de acumulação de matéria seca, o que favoreceria um maior consumo de milho "in natura" ou processado (SILVA *et al.*, 1978; SCHÖNHAUS, 1980). O desenvolvimento desse novo cultivar de milho doce com características nutricionais superiores, tem suscitado interesse em promover sua utilização na alimentação humana.

Um dos procedimentos mais importantes de preservação de alimentos por diminuição de sua atividade de água é a desidratação ou secagem. Considerando que a maioria dos vegetais estão constituídos, em grande parte, por água, um processo de secagem pode significar consideráveis economias no transporte, no manejo e estocagem do produto, além de prover um efetivo método de prolongamento de sua vida útil. O interesse em alimento desidratado tem crescido paralelamente com o aumento da demanda de consumo de alimentos prontos.

Praticamente todo milho verde é consumido fresco, enlatado ou congelado. O milho fresco é perecível e tem um grande peso. O milho enlatado mantém excelente qualidade, mas com peso relativamente alto em relação ao peso seco contido dentro da lata; e o milho congelado pode ser preservado apenas enquanto houver disponibilidade de câmaras de congelamento. Devido às considerações de peso e perecibilidade, um milho desidratado, com sabor, aroma, textura, cor, reidratabilidade e qualidade

aceitáveis, ofereceria vantagens sobre o milho enlatado e congelado (STEINKRAUS & MACDONALD, 1967).

O presente trabalho visa estabelecer parâmetros adequados para a produção de milho verde desidratado, utilizando-se o cultivar Nutrimaiz. Como inovação no desenvolvimento do processo de secagem, avaliou-se o uso da vibração do leito (FINZER, 1984) e de um tratamento com oleato de etila (SUAREZ *et al.*, 1984), como formas de acelerar a secagem. Para complementar o trabalho, realizou-se uma avaliação periódica da variação da qualidade do milho (em relação a cor) armazenado a diferentes níveis de umidade, e também, a formulação de um modelo matemático, a partir da análise crítica dos dados experimentais de secagem.

Destaque especial é dado ao levantamento da isoterma de adsorção que, por suas peculiaridades específicas, é considerado em Capítulo à parte. Como é o primeiro trabalho na UNICAMP que aplica a Equação de GAB (Guggenheim-Anderson-deBoer) para o ajuste da atividade de água, detalhou-se os procedimentos numéricos necessários em dois Apêndices.

### II.1 - CARACTERIZAÇÃO DO MILHO VERDE PARA A DESIDRATAÇÃO

O consumo de milho doce, no estágio de milho verde, é muito popular nos Estados Unidos. Em vista disso, diversos trabalhos foram realizados sobre a desidratação de milho doce e outros vegetais, durante e após a Segunda Guerra Mundial, patrocinados pelas Forças Armadas dos Estados Unidos, com o fim de usar o produto como ração durante o combate. O objetivo desses trabalhos foi desenvolver um procedimento para o preparo, desidratação e embalagem do milho doce que oferecesse um produto aceitável após um determinado período de estocagem a certas temperaturas e com menor tendência para o escurecimento enzimático.

O processamento do milho doce, na forma de milho verde desidratado, pode ser dividido nas seguintes etapas ou cuidados necessários (STEINKRAUS & MACDONALD, 1967):

1. seleção de variedades
2. definição do grau de maturação
3. determinação das condições de branqueamento
4. seleção das condições de desidratação
5. uso de aditivos ( $\text{SO}_2$ , oleato de etila)
6. armazenamento

Na primeira parte deste Capítulo, são focalizados alguns aspectos relativos aos seis itens acima citados. A parte final

consta de uma revisão sobre aplicação da vibração como um meio de acelerar a secagem e sobre conceitos de cinética de secagem aplicados à desidratação de milho verde.

### II.1.1 - SELEÇÃO DE VARIEDADES

Na seleção de variedades para a desidratação, deve ser considerada sobretudo a qualidade final do produto, quando preparado para o consumo. Se diversas variedades fornecem produtos de qualidade aproximadamente iguais, a escolha entre elas dependerá da resistência a pragas e doenças, e da produtividade, isto é, maior rendimento por área cultivada e maior rendimento de grãos em relação ao sabugo. Todos esses fatores irão variar de alguma forma com as variações das condições climáticas e do solo, que, conseqüentemente, irão afetar o produto final obtido (CALDWELL *et al.*, 1948b).

Para CALDWELL *et al.* (1948b), os principais fatores de aceitabilidade que devem ser mantidos no processamento são a textura e o sabor. Estes autores, pesquisando 36 variedades de milho, colhidas no estágio de milho verde, desidratadas e reidratadas, concluíram que um número muito reduzido foi considerado sensorialmente indesejável. Nenhuma delas se destacou e quase todas se situaram na faixa de boa a muito boa, havendo, entretanto, grande variação em relação à produtividade.

TISCHER *et al.* (1953) pesquisando a influência da variedade sobre a qualidade de milho doce desidratado, relataram que seis de oito variedades de milho doce forneceram produtos

desidratados aproximadamente equivalentes. STEINKRAUS & MACDONALD (1967) selecionaram oito variedades e dessas apenas uma mostrou ser inadequada ao processo de secagem, devido ao seu alto teor de açúcar. As diferenças de aceitabilidade entre as outras variedades foram desprezíveis. WATSON *et al.* (1979) utilizaram três cultivares e observaram que, quanto a aceitabilidade, não houve diferença sensorial entre as variedades até seis meses após a estocagem a 37°C. Após esse período, duas variedades foram classificadas como melhores que a outra.

Grãos de milho Nutrimaiz já foram submetidos a desidratação por REYNA *et al.* (1984), usando secador de túnel. Não houve comparações com outras variedades e não se otimizou as condições de secagem, mas os resultados confirmaram o potencial desse recurso de preservação.

### II.1.2 - DEFINIÇÃO DO GRAU DE MATURAÇÃO

A qualidade do milho doce é determinada pela maturação.

Para CALDWELL *et al.* (1948a), a maturação ótima do milho verde é atingida quando o peso seco dos grãos está entre 40 a 50% do peso seco do milho no estágio seco. Neste ponto, o milho tem maior doçura e maciez, com consistência e sabor mais desejáveis. Num estágio abaixo de 40%, os grãos são doces e macios, porém ainda imaturos. À medida que o peso seco dos grãos aumenta acima de 50%, estes vão progressivamente aumentando a dureza e o teor de amido, com diminuição da doçura. A qualidade do produto se torna realmente má, quando o peso seco ultrapassa 60% de seu peso seco



maduro.

Segundo GEISE *et al.* (1951), o teor de umidade tem mostrado ser, para muitos pesquisadores, um bom índice de maturação do milho doce. Por exemplo, para NELSON *et al.* (1954), o teor de umidade inicial variou de 65,9 a 79,6% (b.u.) nos 64 ensaios experimentais, tendo os autores concluído que, sob as condições dos ensaios realizados, esta faixa de variação não produziu nenhum efeito significativo sobre a aceitabilidade do produto final. No entanto, apesar de ser considerado o método mais confiável de determinação da maturação e ser usado como padrão para comparação, a determinação de umidade pelo método da estufa a vácuo demanda um certo tempo de realização.

Assim, TUNG *et al.* (1974a, 1974b) desenvolveram um teste para prever a maturação do milho doce que se baseia na reologia do extrato fluido de milho branqueado. Aplicando o modelo da lei de potência, foi encontrada uma boa correlação entre a maturação e o índice de comportamento de fluido pseudoplástico.

### II.1.3 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE BRANQUEAMENTO

Na desidratação, o branqueamento serve para inativar as enzimas e prevenir ou retardar o desenvolvimento de odores, "off-flavors" e escurecimento indesejáveis durante a secagem ou estocagem, e também para cozer parcialmente os tecidos e tornar a membrana celular mais permeável à transferência de umidade. A taxa de secagem é aumentada, uma secagem mais rápida e completa é obtida, e a textura é melhorada, quando o produto for para a mesa

(BARTA *et al.*, 1973).

Há 4 métodos comuns de branqueamento: vapor a pressão atmosférica, vapor sob pressão, água quente e microondas, utilizando a espiga inteira ou somente os grãos cortados. Segundo NELSON *et al.* (1954), não foi encontrado nenhum fator de importância prática, na qualidade do milho desidratado, que diferenciasse o efeito de branqueamento utilizando água ou vapor, por um período curto ou longo de branqueamento.

Um estudo realizado por HUXSOLL *et al.* (1970) e DIETRICH *et al.* (1970) utilizando a espiga inteira, comparou o branqueamento com microondas e branqueamento com vapor ou com água. Comprovou-se que nenhuma das amostras branqueadas por microondas apenas ou por uma combinação de água quente seguida de microondas, foi considerada superior às amostras branqueadas com vapor. Portanto, os resultados destes experimentos indicam que não há vantagem na qualidade ou na estabilidade do produto devido ao uso de aquecimento por microondas. Entretanto, quando a água e, em menor proporção, o vapor são usados para branqueamento, ocorre a lixiviação de vitaminas, de componentes do sabor, de cores, de carboidratos e de outros componentes solúveis em água (STEINKRAUS & MACDONALD, 1957; POULSEN, 1986; TOGEBY *et al.* 1986). Se o resfriamento posterior é feito com água, existe uma lixiviação adicional. As perdas de componentes solúveis não apenas influenciam o valor nutritivo e o sabor, mas também são de grande importância para a demanda biológica da água efluente (POULSEN, 1986).

Os branqueadores a vapor são caracterizados pela baixa lixiviação de solúveis e baixo potencial de poluição, devido ao

pequeno volume de efluente. Porém, BOMBEN (1977, 1979; apud POULSEN, 1986), que comparou a poluição e os custos de vários métodos de branqueamento, conclui que, apesar da melhor performance de projetos mais sofisticados que se preocupem com o consumo de energia e perda por lixiviação, os custos de capital e outros custos variáveis foram tão altos que, a nível de preço de 1976, o branqueador convencional a água foi o mais competitivo.

A perda de qualidade de alimentos processados é atribuída principalmente a atividade enzimática residual. A peroxidase é uma das enzimas mais termoestáveis, possuindo a capacidade de regenerar-se. A sua atividade é relativamente fácil de determinar experimentalmente e, por isso, ela se tornou útil como um índice do grau de branqueamento (NAVEH *et al.*, 1982; TOGEBY *et al.*, 1986).

A cinética de inativação da peroxidase em milho doce foi estudada por VETTER *et al.* (1958, 1959), YAMAMOTO *et al.* (1962), LEE & HAMMES (1979), e NAVEH *et al.* (1982). VETTER *et al.* (1958) descobriram que a peroxidase exibe tendência a regenerar-se e VETTER *et al.* (1959) observaram que mais de uma enzima mostrou atividade de peroxidase. Foram realizados estudos sobre a regeneração da atividade enzimática em amostras termicamente inativadas e os resultados mostraram que a regeneração começou imediatamente após o término do aquecimento. Os autores recomendaram que, nos estudos do efeito do calor sobre a atividade de peróxido residual de milho doce, as análises sejam feitas dentro de 30 minutos, após o aquecimento.

YAMAMOTO *et al.* (1962) e LEE & HAMMES (1979) mostraram que existem 2 frações de peroxidase no grão de milho doce: uma é

termolábil e a outra termoresistente. Segundo YAMAMOTO *et al.* (1982), a fração termoresistente representou 5% da atividade enzimática total e se concentrou no pericarpo. NAVEH *et al.* (1982) formularam um modelo cinético para a inativação de peroxidase no branqueamento de espiga de milho doce. Eles também confirmaram a existência de duas frações de peroxidase, cada uma desativada por uma reação de primeira ordem. A fração termoresistente compreendeu 7% da atividade. Observou-se ainda que a regeneração de peroxidase exibiu uma relação linear com a atividade residual.

Na literatura, considera-se que o branqueamento afeta a taxa de secagem de vegetais, embora haja poucas evidências experimentais. SARAVACOS & CHARM (1962) encontraram que o branqueamento a vapor não teve nenhum efeito significativo sobre a taxa de secagem de batata, desidratada a 66°C. VACCAREZZA *et al.* (1974) também chegaram a mesma conclusão para o branqueamento com água de beterraba, desidratada a 60°C. Porém, a uma temperatura mais baixa, 47°C, ocorreu um leve aumento na taxa de secagem. Os resultados obtidos por ALZAMORA & CHIRIFE (1980) para abacate, batata e beterraba, também indicaram que o branqueamento mostrou relativamente pouca influência.

Com relação ao milho doce, o trabalho de SUAREZ (1987) mostrou que o branqueamento realmente aumentou a taxa de secagem. (Figura II.1, Seção II.1.5.b). A magnitude do efeito observado parece ser incomum na literatura sobre secagem de vegetais. O autor sugeriu que o branqueamento tenha agido sobre a superfície cerosa dos grãos, reduzindo, assim, a resistência cuticular à perda de água, que parece ser o fator que controla o mecanismo de secagem.

#### II.1.4 - SELEÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM

A desidratação de alimentos envolve uma gama diferente de processos. O melhor método de secagem é determinado pelas exigências de qualidade, características da matéria-prima, fatores econômicos e pelas condições de operação. Na prática, a escolha do método é baseada na qualidade final do produto e no fator econômico.

Os primeiros registros sobre secagem de milho verde na literatura técnica datam da década de 50.

As condições de secagem recomendadas para o milho doce variaram bastante. A maioria dos pesquisadores utilizaram secadores com circulação de ar permeante, e o teor de umidade final considerado foi em torno de 5%. Os principais trabalhos neste campo são citados a seguir.

JERGER *et al.* (1933) investigando a influência da temperatura do ar (41 a 67°C) e da temperatura do ponto de orvalho (-1 a 16°C) sobre a qualidade final do produto, concluíram não haver efeito significativo destas variáveis.

Para simular, razoavelmente, as condições de secagem em diversos tipos de secadores comerciais em uso, NELSON *et al.* (1954) utilizaram 4 métodos de secagem. O primeiro método foi o fluxo permeante, empregando 4 bandejas superpostas, nas seguintes condições: temperatura máxima do ar 57°C, com velocidade de 1.0 m/s e uma carga de 1,44 g/cm<sup>2</sup> por bandeja. O tempo necessário para a umidade baixar até 20% foi aproximadamente 5 horas. Os outros três métodos foram os de fluxo paralelo e as condições de secagem foram alteradas (temperatura de bulbo seco de 104 a 71°C e de

bulbo úmido de 49 a 38°C) a fim de manter a temperatura de saída do ar sob condições pré-determinadas. O tempo de secagem foi de 2,5 a 3,5 horas para atingir 16,7% de teor de umidade, com velocidade de 4,0 m/s e carga de 1,0 g/cm<sup>2</sup> por bandeja.

Após essa secagem inicial, todas as amostras foram estocadas a 0°C em recipientes herméticos por três dias para equilibrar a umidade. A secagem final foi realizada em silo secador de fluxo permeante até o teor de umidade final de 4,6 e 6%, em processo que levou dias.

Os autores concluíram que nenhuma diferença significativa foi encontrada entre as amostras desidratadas pelo secador de fluxo permeante e de fluxo paralelo, embora os testes organolépticos tenham favorecido os produtos desidratados pelo secador de fluxo permeante. A temperatura de bulbo seco de 54°C, utilizada nesse secador, resultou em um produto com pouca perda de qualidade e quase nenhum dano causado pelo calor, durante o processo de desidratação. Para o secador de fluxo paralelo, a temperatura inicial de bulbo seco de 104°C causou danos visíveis, e constatou-se que, neste tipo de secador, temperaturas superiores a 88°C são indesejáveis, além de não reduzirem o tempo total de secagem. O teor de umidade final tem efeito interessante sobre a aceitabilidade do produto. Inicialmente a cotação das amostras com umidade mais alta (6%) foi significativamente superior a das amostras com teor mais baixo (4,6%). Contudo, após 6 meses de estocagem a elevadas temperaturas (38 e 46°C), a aceitação do produto com teor de umidade mais baixo foi geralmente superior.

Numa continuação deste trabalho, mas preocupando-se apenas com o primeiro estágio de secagem, NELSON et al. (1955)

fizeram uma comparação entre os métodos de desidratação por fluxo permeante e por fluxo paralelo. Os autores aplicaram 3 programas de secagem para o primeiro método (temperatura de secagem alta, média e baixa) e 2 para o último. Em cada um, as temperaturas de bulbo seco e de bulbo úmido foram diminuídas, gradativamente, a umidades pré-definidas, até atingir um valor de 0,5 g água/g sólido seco. Os resultados mostraram que os produtos preparados pelos dois métodos não foram significativamente diferentes. Entretanto, o secador de fluxo permeante necessitou, em média, apenas um quarto do tempo requerido pelo secador de fluxo paralelo. A análise das variáveis de secagem (temperatura e velocidade do ar, carga), para os diferentes programas utilizados na secagem por fluxo permeante, indicaram que, quando os valores dos atributos organolépticos foram ajustados considerando variações em maturação (umidade inicial), não houve, do ponto de vista prático, nenhuma influência aparente na manutenção da qualidade ou da estabilidade do produto.

GARNER *et al.* (1955a, 1955b) estudaram as características de secagem de milho doce parcialmente desidratado em secador de fluxo permeante, para determinar as condições ótimas de secagem. As variáveis estudadas foram temperatura do ar (43-82°C), velocidade (0,25-1,27 m/s), umidade relativa (5-25%) e profundidade do leito (5-20 cm). Os resultados mostraram que a temperatura do ar de secagem controla bastante a taxa de secagem no período de taxa decrescente, assim como a profundidade do leito. As umidades e as velocidades consideradas produziram apenas um leve efeito sobre a taxa de secagem.

JÁ WATSON *et al.* (1979) utilizaram apenas um programa de

secagem para secador de fluxo permeante, uma vez que tanto JERGER *et al.* (1953) quanto NELSON *et al.* (1955) não encontraram nenhum efeito significativo da temperatura do ar ou das variáveis do fluxo de ar sobre o produto final. A velocidade do ar foi 0,5-0,6 m/s e os grãos, descongelados por uma noite a 3°C, foram colocados em 6 bandejas (28 cm x 28 cm), com carga de aproximadamente de 1,5 g/cm<sup>2</sup> cada uma. Suas posições verticais foram trocadas a cada 10 minutos. As temperaturas de bulbo úmido e de bulbo seco foram progressivamente alteradas até o teor de umidade de 5%, com um tempo de secagem de cerca de 16 horas.

No caso específico de milho Nutrimaiz, o trabalho de REYNA *et al.* (1984) considerou a desidratação por 4 processos diferentes: liofilização da espiga, secagem de grãos em secador tipo túnel e secagem de milho triturado e despulpado em secador de rolos e "spray-dryer". Os resultados obtidos mostraram que a composição centesimal aproximada e a análise do perfil dos aminoácidos dos produtos obtidos foram semelhantes, destacando-se apenas os teores mais baixos de lípidos totais, cinza e fibra crua para o produto obtido por atomização. O quociente de eficiência protéica (PER) do produto liofilizado foi idêntico ao da caseína, seguindo-se o produto obtido nos rolos secadores, por atomização, e no secador de túnel. A secagem em rolos demonstrou ser factível industrialmente e deu origem a um trabalho mais completo sobre o assunto (ROSENTHAL, 1988).



## II.1.5 - USO DE ADITIVOS (PRÉ-TRATAMENTOS)

### a. Tratamento com sulfito

O escurecimento de legumes e hortaliças desidratados é geralmente considerado um processo não-enzimático, que conduz a perda da cor, ao desenvolvimento de "off-flavor" e perda do valor biológico da proteína. Sabe-se que a tendência ao escurecimento é positivamente afetada pelo aumento da temperatura e do teor de umidade. Os resultados obtidos por LEGAULT *et al.* (1947) mostraram que o escurecimento de cenoura, de batata branca, de batata doce e de cebola desidratadas processou-se de forma linear até que o produto foi considerado desagradável ao paladar, e as taxas de escurecimento variaram exponencialmente com a inversa da temperatura absoluta e com o teor de umidade nas faixas consideradas (24 a 49°C e umidade em nível comercial, 3 a 9%).

O dióxido de enxofre é adicionado em alimentos por uma série de razões: ele combina a habilidade de controlar a reação de Maillard (não-enzimática) com outras propriedades tecnológicas importantes. Ele age, por exemplo, como um antioxidante (em vinhos e em alguns produtos de carne), como um preservante (em vinhos, bebidas e uma variedade de produtos), no controle do escurecimento enzimático (em frutas, legumes e hortaliças parcialmente processados), e como um meio de modificar as propriedades funcionais da proteína da farinha, na fabricação de biscoito. Nestas aplicações, o uso do dióxido de enxofre é apenas um dos muitos meios de atingir o efeito desejado. No entanto, a atuação

dele no controle da reação de Maillard é única (MCWEENY, 1981).

Sua capacidade de desempenhar todas essas funções depende não apenas do nível inicial do dióxido de enxofre aplicado, mas também da quantidade deste aditivo que resta nos produtos alimentícios durante a estocagem (BURROUGHS, 1981).

ECKOFF & OKOS (1986) estudando a cinética de reação de sulfito em milho seco, concluíram que a taxa de perda de dióxido de enxofre durante o armazenamento se processou como uma reação de primeira ordem e que a taxa específica de reação seguiu a equação de Arrhenius. A taxa de desaparecimento foi uma função do teor de umidade, temperatura, pH e nível inicial de dióxido de enxofre.

O sucesso do dióxido de enxofre no controle das reações de Maillard parece residir na sua habilidade de exercer efeitos de inúmeras maneiras diferentes e em vários e distintos estágios na cadeia de reação. Alguns mecanismos já foram identificados (veja MCWEENY et al., 1974) e esta multiplicidade de ação também pode explicar a dificuldade que os pesquisadores têm para encontrar alternativas para o uso de sulfito no controle da reação de Maillard em alimentos (MCWEENY, 1981; MCWEENY et al., 1974).

Nas pesquisas sobre a secagem de milho doce já referidas na seção II.1.4, não se prescindiu do uso de dióxido de enxofre.

Os resultados obtidos por CALDWELL et al. (1948c) mostraram que as amostras sulfuradas (1000 ppm) foram marcadamente superiores em cor e aparência, tanto na condição seca quanto após a reidratação, em relação àquelas não-sulfuradas. As amostras sulfuradas não apresentaram escurecimento ou descoloração. No entanto, os autores constataram que o dióxido de enxofre residual foi perceptível e desagradável.

No trabalho de NELSON *et al.* (1954), que se tornou uma base para outras pesquisas posteriores, os resultados indicaram que o tratamento com dióxido de enxofre foi definitivamente necessário para minimizar mudanças indesejáveis no produto durante a secagem e aumentar a estabilidade de estocagem, especialmente quando a temperatura de armazenamento excedeu 21°C. O tratamento ótimo de sulfito dependeu da temperatura e do tempo de estocagem pretendidos para o produto seco. O dióxido de enxofre a uma concentração de 2000 ppm forneceu um odor rejeitável nos testes iniciais, porém proveu maior proteção durante o armazenamento.

A pesquisa de WATSON *et al.* (1979) comparou o tratamento com solução de bissulfito de sódio com solução de sal dissódico de EDTA e mais uma amostra sem tratamento. A conclusão final foi que as amostras tratadas com dióxido de enxofre foram superiores sob todas as condições de armazenamento, confirmando seu efeito em preservar a qualidade. Os resultados sugeriram que o tratamento com EDTA poderia ser útil.

#### b. Tratamento com oleato de etila

Em algumas frutas frescas (uva, maçã, ameixa), a casca e, especialmente, a fina camada de cera que as cobre constitui uma barreira efetiva contra a dessecação e a deterioração de sua textura, dificultando, por sua vez, o ataque microbiano. Por outro lado, ela constitui uma barreira importante para a obtenção de produtos desidratados (BORNHARDT & VELIZ, 1985).

Sabe-se que, mergulhando essas frutas por poucos

segundos em uma emulsão aquosa fria de ésteres etílicos de ácidos graxos saturados, ésteres de ácido oleico e ácido oleico livre, reduz-se grandemente o tempo de secagem. O oleato de etila é o mais conveniente, em termos práticos, pela relativa facilidade com que emulsifica na água fria. Este procedimento se originou na Antiguidade onde se costumava empregar uma dispersão de cinza de madeira e azeite de oliva em água, e que foi adaptado ao estágio tecnológico atual, sem ter sido submetido a uma investigação científica sistemática (PONTING & MCBEAN, 1970; BORNHARDT & VELIZ, 1985).

Esse tratamento foi aplicado sobretudo para uvas (CRADLER, 1964; PONTING & MCBEAN, 1970; RIVA & PERI, 1983; BORNHARDT & VELIZ, 1985), e também mostrou ser efetivo para outras frutas como ameixas (PONTING & MCBEAN, 1970; BORNHARDT & VELIZ, 1985) e cerejas (PONTING & MCBEAN, 1970).

O aumento na taxa de secagem foi atribuído a ação do oleato de etila sobre a cutícula cerosa das frutas. Quanto ao mecanismo de ação deste tratamento, postula-se que o mesmo não elimina parte da capa cerosa, mas que só ocorre uma modificação física da camada de cera. Esta hipótese é bastante questionável, já que se baseia num aumento da hidrofilia das partículas microscópicas da cera, efeito que não é observado ao aplicar substâncias de alta tenso atividade (BORNHARDT & VELIZ, 1985).

SUAREZ *et al.* (1984) utilizaram o mesmo tratamento para o milho. O objetivo do trabalho foi estudar a aplicabilidade deste procedimento para aumentar a taxa de secagem do milho doce branco em estágio de milho verde, bem como do milho normal quase seco.

As curvas de secagem obtidas pelos autores mostraram que a imersão dos grãos de milho doce no oleato de etila aumentou bastante a taxa de secagem para todos os teores iniciais de umidade utilizados (3,2 a 4,4 g água/g sólido seco).

O tratamento com oleato de etila foi menos pronunciado, mas ainda produziu efeitos significativos sobre a taxa de secagem de milho normal, colhido a diferentes teores de umidade inicial (1,3 e 0,55 g água/g sólido seco).

Dando continuidade ao trabalho, SUAREZ (1987) comparou o efeito da ação do oleato de etila com outros pré-tratamentos, como branqueamento, imersão em éter etílico (30°C) e em éter de petróleo (60°C), na secagem de grãos de milho doce branco com 68 a 76% (b.u.) de teor de umidade inicial.

A Figura II.1 mostra os resultados obtidos e pode-se observar que todos os pré-tratamentos aumentaram a taxa de secagem, sendo que a imersão em éter etílico e em éter de petróleo produziram um efeito mais pronunciado. A conclusão a que se chegou foi que os pré-tratamentos utilizados reduziram ou removeram a resistência à perda de água causada por depósitos de cera sobre a superfície dos grãos de milho, a qual parece ser o fator que controla o mecanismo de secagem. Mais surpreendente ainda é o efeito do branqueamento (com vapor, até a temperatura do grão atingir 90°C) sobre a taxa de secagem, conforme já mencionado na Seção II.1.3.

Para o milho normal com diferentes teores de umidade inicial (0,63; 0,54; 0,37 g água/g sólido seco), observou-se que a imersão no oleato de etila também aumentou a taxa de secagem,

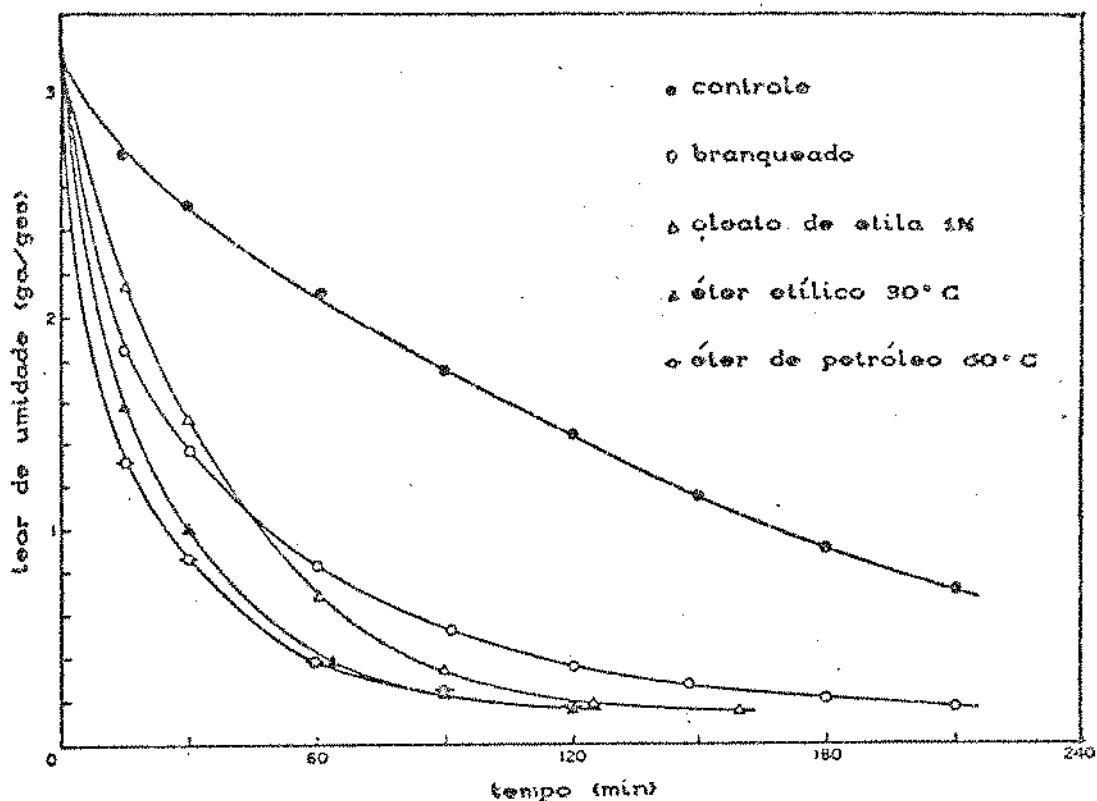


Figura II.1 Efeito do branqueamento a vapor, imersão em oleato de etila 1%, em éter etílico (30°C) e em éter de petróleo (60°C) sobre a taxa de secagem de milho doce branco desidratado com ar a 62°C (SUAREZ, 1987).

embora o efeito fosse menos evidente. O autor conclui que quando a umidade decresce, a cutícula de cera tem um papel menor como elemento controlante da taxa de secagem. A Figura II.2 mostra o efeito da imersão em oleato de etila 1% e em éter etílico (30°C) sobre a curva de secagem de milho normal com 0,68 g água/g sólido seco de teor de umidade inicial. Observa-se que o efeito dos dois solventes é idêntico, confirmando que os dois procedimentos agem sobre a superfície cerosa, reduzindo a resistência cuticular à perda de água.

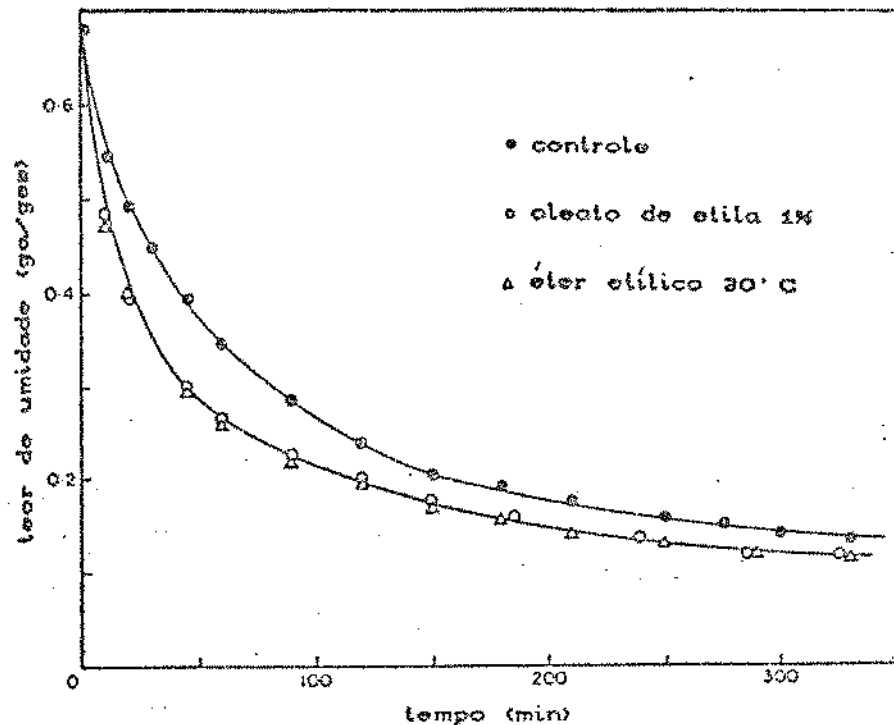


Figura II.2 Efeito da imersão em oleato de etila 1% e em éter etílico 30°C sobre a curva de secagem de milho normal com 0,68 g água/g sólido seco de umidade, desidratado com ar a 62°C (SUAREZ, 1967).

#### II.1.6 - ARMAZENAMENTO

A desidratação é um meio efetivo de conservação de alimentos, e a manutenção da qualidade do produto desidratado está intimamente ligada às condições de armazenamento.

Testes de armazenamento foram feitos embalando os grãos de milho doce desidratados até 0,05 g água/g sólido seco em diferentes recipientes como em sacos e bolsas (CALDWELL *et al.*, 1948c; STEINKRAUS & MACDONALD, 1967; WATSON *et al.*, 1979; REYNA *et*

al., 1984), em recipientes de vidro selados (CALDWELL *et al.*, 1948c), em latas com atmosfera de nitrogênio (NELSON *et al.*, 1954) ou a vácuo (JERGER *et al.*, 1953; TISCHER *et al.*, 1953; NELSON *et al.*, 1955; REYNA *et al.*, 1984), a diversas temperaturas (de -18°C até 40°C) e tempos variando de alguns meses a um ano e até 4,5 anos.

Os resultados obtidos por diversos pesquisadores mostraram que a temperatura de estocagem teve um efeito significativo. Quanto maior a temperatura mais difícil foi a conservação do milho doce desidratado e houve forte interação entre o tempo e a temperatura e o nível médio de sulfito. Segundo NELSON *et al.* (1954), amostras tratadas com baixo teor de sulfito (cerca de 500 ppm) foram aceitas no início, porém a concentração de dióxido de enxofre não foi suficiente para dar proteção durante 6 meses, quando estocadas a 38°C e 46°C. Amostras com tratamento médio de sulfito (em torno de 1000 ppm) foram, em geral, aceitáveis inicialmente e moderadamente aceitáveis após 6 meses a 38°C. Tratamento com alto teor de sulfito (por volta de 2000 ppm) foi frequentemente indesejável por causa do odor de dióxido de enxofre durante a análise inicial. Contudo, mostrou boa estabilidade de estocagem no período de 3 a 6 meses a 38°C. No entanto, todos os autores recomendam que temperaturas acima de 21°C deveriam ser evitadas, quando possível.

Para o armazenamento prolongado (4,5 anos), os resultados de CALDWELL *et al.* (1948c) mostraram que o milho doce adequadamente desidratado, pode ser preservado, em condições boas e aceitáveis em recipientes de vidro hermeticamente fechados a temperaturas de 10°C ou menos.



Os resultados de REYNA et al. (1984) para o milho Nutrimaiz em pó, obtido por desidratação em rolos secadores, mostraram excelente conservação das propriedades nutritivas e funcionais do produto acondicionado em latas e em sacos de polietileno, mantidos em ausência de luz durante 14 meses à temperatura de 25°C.

## II.2 - APLICAÇÃO DA VIBRAÇÃO DURANTE A SECAGEM

Em sua essência, secadores de leito vibro-fluidizado consistem de um leito fluidizado tradicional ao qual se aplica uma vibração mecânica para melhorar as características de transporte. Esta vibração altera a dinâmica do leito de partículas, diminuindo o valor da velocidade de início de fluidização e a queda de pressão através do mesmo, além do que, as pulsações do fluido podem causar distúrbios na camada limite em muitos casos, diminuindo a resistência externa à transferência de calor e massa (STRUMILLO & PAKOWSKI, 1980). Desta maneira, além das vantagens do leito fluidizado ou de jorro sobre o sistema convencional de leito fixo (agitação de leito que possibilita tratamento das partículas, sem superaquecimento; não forma grumos; excelentes características de transferência de calor e massa; bom controle do tempo de residência), os secadores de leito vibro-fluidizado apresentam os seguintes benefícios adicionais:

i. como a vibração mecânica ajuda a fluidização, a quantidade de ar requerida é reduzida, possibilitando, portanto, vazões menores e, com isto, maior eficiência de secagem;

ii. tratamento brando do produto que não fica sujeito aos fortes atritos e choques provocados pela ebulição do leito fluidizado convencionalmente;

iii. fluidização homogênea, mesmo para sistemas polidispersos, isto é, partículas de tamanho e formas diversas, com um bom controle da distribuição do tempo de residência, sem a ocorrência de degradação térmica em zonas estagnadas.

iv. para as partículas aglomerantes e pegajosas, a agitação mecânica ajuda a quebrar os agregados, resultando em melhor fluidização e secagem.

Presentemente, o maior campo de aplicação dos secadores de leite vibro-fluidizado reside na secagem-aglomerização de pós obtidos pelo "spray-dryer". No entanto, logo tornou-se claro que esses secadores possuíam características que os tornavam adequados para a secagem de muitos outros produtos como fertilizantes granulados, açúcar, "chips" de polímeros, sais inorgânicos, produtos farmacêuticos, asbestos, etc (DANIELSEN & HOVMAND, 1980; GUPTA & MUJUMDAR, 1980; STRUMILLO & PAKOWSKI, 1980).

Os conceitos fundamentais inerentes ao leite vibro-fluidizado, como a mecânica e a aerodinâmica do leite submetido a vibração (velocidade mínima de fluidização, queda de pressão, porosidade), a mistura e as propriedades de escoamento no leite, transferência de calor e massa, secagem em leite vibro-fluidizado (por condução, convecção, radiação), foram revistos de modo abrangente por GUPTA & MUJUMDAR (1980), STRUMILLO & PAKOWSKI (1980), MUJUMDAR (1982) e PAKOWSKI *et al.* (1984).

Baseando-se nas observações visuais, BRATU & JINESCU (1971, apud GUPTA & MUJUMDAR, 1980) definiram três regimes de operação em um leite vibro-fluidizado, conforme a magnitude relativa da força de vibração ( $F_v$ ) e da força de fluidização do ar ( $F_a$ ):

- i. regime de leite vibrado ( $F_a > F_v$ )
- ii. regime de leite vibro-fluidizado ( $F_a \sim F_v$ )
- iii. regime de leite vibrado por fluidização ( $F_a < F_v$ )

No primeiro caso, os sólidos se comportam como um leito fluidizado convencional e a vibração apenas ajuda a melhorar sua estabilidade e homogeneidade. No regime de leito vibro-fluidizado, tanto o escoamento do ar como a vibração contribuem para a fluidização. E no leito vibrado por fluidização, o processo depende puramente das forças de vibração que se limitam a jogar as partículas para o alto, num movimento ascendente. Neste caso, o ar serve apenas como meio de transferência de calor e massa.

A literatura registra vários trabalhos realizados com leito vibro-fluidizado. O aspecto mais marcante da secagem em um leito vibrado e fluidizado é a presença de um valor ótimo de parâmetros de vibração que fornece a taxa de secagem mais alta. É por esta razão que o objetivo de muitos pesquisadores, neste campo, tenha sido o de encontrar as condições de operação ótimas para produtos específicos. Houve pouco interesse no estudo do fenômeno básico ou do efeito isolado de cada parâmetro na taxa de secagem global. Na área de alimentos, existe uma pesquisa de FITO *et al.* (1975, 1977a, 1977b) que secaram farelo de arroz. Estes autores, contudo, não se preocuparam em determinar os efeitos da vibração na cinética de secagem.

SINZ & LUND (1974) estimaram a influência dos parâmetros de vibração durante a secagem de legumes e hortaliças em leito vibro-fluidizado. O processo foi conduzido em um recipiente retangular de 29,8 x 29,2 cm, aberto para a atmosfera. A velocidade do gás variou de 0,61 a 2,285 m/s, e sua temperatura de 21 a 93°C. Os parâmetros de vibração investigados foram amplitude de 3 a 12,2 mm e frequência de 6,9 a 18,3 Hz.

Os resultados indicaram um aumento na taxa de secagem no leite vibro-fluidizado em relação ao leite fixo. Para um leite de milho de 5,1 cm de altura, a temperatura do gás foi 71°C, com amplitude e frequência de vibração de, respectivamente, 12,2 mm e 10,1 Hz. Avaliou-se a razão entre a taxa de secagem inicial no leite vibrado e a taxa de secagem inicial no leite estacionário (R). Para uma velocidade do gás de 0,61 m/s, R foi igual a 1,84, e a 1,86 m/s, o valor de R foi 1,54.

A influência da vibração foi reduzida com o aumento da altura de leite. Observou-se, ainda, uma dependência quase linear de R com a amplitude de vibração. Um aumento da frequência, acima de 10,1 Hz, provocou um crescimento de R, enquanto que, com um aumento posterior, ocorreu uma diminuição.

FINZER (1984) secou anéis e segmentos de anéis de cebola em protótipo de secador de leite vibro-fluidizado, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. O equipamento reduziu o tempo de secagem de cebola e melhorou a qualidade do produto desidratado quando comparado com os secadores convencionais.

## II.3 - CINÉTICA DE DESIDRATAÇÃO DE MILHO VERDE

### II.3.1 - INTRODUÇÃO

A secagem de cereais e grãos em estágio de maturação completa está bem estabelecida. Normalmente, parte-se de um produto com cerca de 20-30% de teor de umidade (b.u.) e baixa-se esse nível até 10-12%, considerado adequado para um armazenamento prolongado (BROOKER et al., 1978). A matéria-prima apresenta uma boa resistência mecânica, o que permite a utilização de secadores de grande porte, com leitos profundos e submetidos a um certo grau de movimentação e/ou agitação, sem danos à integridade dos grãos.

A desidratação do milho, no estágio de milho verde, entretanto, tem características distintas e seu comportamento, durante a secagem, é muitas vezes identificado como o de uma hortaliça ou legume, devido ao alto teor de umidade inicial e a necessidade de atingir-se níveis de umidade final em torno de 5%. A maioria desses vegetais, no entanto, como é o caso típico de cenoura e cebola, são fatiados antes da secagem, a fim de facilitar a migração de água.

O milho verde consiste em uma matriz aquosa, protegida por uma fina cutícula de baixa permeabilidade à água. Nesse sentido, portanto, os mecanismos de secagem devem-se assemelhar aos da secagem de algumas frutas inteiras, como a uva e a ameixa.

O equipamento comumente utilizado na secagem artificial de vegetais fatiados é o secador de bandeja, com circulação de ar em paralelo ou permeante ao leito. No primeiro caso, o sistema é

geralmente por batelada, com alto índice de recirculação de ar. Secadores permeantes modernos tendem a trabalhar com até 10 bandejas superpostas em um sistema semi-contínuo, automatizado e sem recirculação de ar. A carga em cada bandeja é pequena, formando um leito de, no máximo, 10 cm de altura. As instalações de grande porte utilizam secador de esteira com vários estágios.

Em todas essas instalações, é comum realizar o acabamento, isto é, a retirada da umidade final e uniformização da mesma, em silos secadores com ar permeante a baixa umidade relativa e a temperaturas moderadas.

Na secagem de frutas inteiras, também utilizam-se secadores de bandeja ou, para produções maiores, o secador de túnel.

### II.3.2 - MECANISMOS DE MIGRAÇÃO DE ÁGUA

#### a. Introdução

O mecanismo de secagem em alimentos tem sido objeto de estudo científico por mais de 100 anos, porém ainda não está totalmente compreendido. Os fatores externos relacionados a ele como a temperatura, pressão, umidade e velocidade do ar, são governados por leis relativamente simples e bem conhecidas, mas o mesmo não ocorre em relação à transferência interna de umidade. A descrição de eventos físicos que acompanham a desidratação de um tecido vegetal ou animal pode sugerir como as teorias correntes

devem estar associadas ao fenômeno empírico observado (VAN ARSDEL, 1973)

i. À medida que a água evapora da superfície úmida, o diâmetro dos poros e capilares, preenchidos com água, diminui. Os elementos estruturais do sólido se aproximam, sob a influência da tensão superficial, e o efeito se espalha para as camadas mais profundas do tecido. O volume que encolhe é substancialmente igual ao volume de água evaporada, e a taxa de secagem por unidade de superfície permanece constante.

ii. Os elementos estruturais do material começam a deformar por enrugamento a fim de ocupar menos espaço. À medida que a água adicional é removida por evaporação na superfície, no entanto, encontra-se uma crescente resistência à deformação e o menisco de água nos capilares começa a retroceder dentro do material. O vapor de água se move para a superfície por difusão molecular através do ar nos capilares abertos.

iii. As espessas camadas de água que cobrem longas cadeias moleculares flexíveis no sólido úmido, começam a liberar as moléculas de água que estão mais fracamente ligadas. As camadas de água diminuem progressivamente, até que reste apenas uma, com cerca de uma molécula de profundidade, adsorvida sobre a superfície interna. Esta cobertura não é uniforme, mas preferencialmente adsorvida a grupos mais polares na estrutura do sólido subjacente. Portanto, os elementos estruturais continuam a encolher de volume, porém menos que o volume de água perdido.

iv. Na fase final, as moléculas de água adsorvidas na superfície interna dos componentes sólidos, se movem por um processo de difusão ativada ao longo das fibras, na direção de



potencial de superfície mais baixo, equivalente a pressão de vapor mais baixa. Neste processo, a molécula de água que, por acaso, recebe uma energia maior do que a média em sua vibração térmica, pode saltar de seu sítio para um outro vazio. Embora estes saltos sejam aleatórios e randômicos, na média, haverá mais sítios vazios disponíveis na direção de pressão de vapor mais baixo, e, assim haverá um movimento de água nessa direção, porém, estes serão cada vez mais lentos à medida que se aproxima do equilíbrio com o ar úmido circundante.

#### b. Modelos matemáticos de secagem

A secagem de produtos biológicos é caracterizada por um importante período de secagem a taxa decrescente. É a maioria das pesquisas tem-se dirigido a modelos teóricos que interpretam os processos de secagem nesse período (ALVAREZ & LEGUES, 1986).

Pelo exposto na seção anterior, pode-se concluir que dificilmente se conseguirá desenvolver um modelo matemático fundamentado exclusivamente em princípios físicos para prever a cinética de secagem.

Esses modelos se limitam a secagem sob condições externas constantes (denominada de secagem em monocamada). Quando as condições do ar de secagem variam ao longo do secador, como é o caso de leitos profundos, torna-se necessário combinar essas equações com balanços de massa realizados em seções do secador.

O modelo teórico mais amplamente utilizado é o modelo da difusão, que descreve o mecanismo básico pela segunda lei de Fick

(SHERWOOD, 1929a, 1929b):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \nabla \cdot ( D \nabla X ) \quad (II.1)$$

onde:  $X$  = teor de umidade, base seca

$t$  = tempo de secagem, s

$D$  = coeficiente de difusão,  $m^2/s$

Muitas pesquisas foram publicadas nas quais se utilizaram a lei de Fick para predizer e interpretar a secagem de produtos biológicos, cujas soluções, desenvolvidas para diferentes geometrias, envolveram uma série de simplificações sobre propriedades do material, condições iniciais e de contorno.

Para os vegetais, a Equação II.1 foi usada para descrever a secagem de batata (SARAVACOS & CHARM, 1962), beterraba (VACCAREZZA *et al.*, 1974), cebola (MAZZA & LEMAGUER, 1980; FINZER 1984), mandioca (CHIRIFE, 1971), abacate (ALZAMORA *et al.*, 1980), uva (RIVA & PERI, 1983; ALVAREZ & LEGUES, 1986). Além da batata, SARAVACOS & CHARM (1962) aplicaram a mesma equação para cenoura, alho, cebola, maçã, pera, pêssego e uva.

Para o caso específico de milho, no estágio de milho seco, existem trabalhos de CHITTENDEN & HUSTRULID (1966); de CHU & HUSTRULID (1968) que apresentaram uma solução numérica para a equação de difusão, considerando que o coeficiente de difusão é dependente da concentração; de ESCARDINO *et al.* (1971) que consideraram o grão de milho como um paralelepípedo e aplicaram a solução produto proposta por NEWMAN (1931) que consiste em supor que essa figura geométrica resulta da interseção de três placas

planas perpendiculares entre si; de HENDERSON (1974); de SHARAF-ELDEEN *et al.* (1979, 1980) que aplicaram a solução geral da equação de difusão que é dada por uma série infinita. Mais recentemente, TOLABA & SUAREZ (1988) aplicaram com êxito esse modelo, assumindo uma forma esférica para o milho com difusividade constante, mas considerando a umidade da superfície como um parâmetro de ajuste.

Apesar de terem sido obtidos excelentes ajustes aos dados experimentais usando a equação de difusão, é improvável que muitas das considerações feitas sejam válidas. Muitos pesquisadores concordam que o coeficiente de difusão não é constante, mas uma função do teor de umidade (CHU & HUSTRULID, 1968; WHITAKER *et al.*, 1969; SINGH *et al.*, 1972; SHARAF-ELDEEN *et al.*, 1979, 1980; MISRA & YOUNG, 1980) ou, então, uma função da variação de volume para alimentos com alto teor de umidade (MISRA & YOUNG, 1980; VIOLLAZ & SUAREZ, 1984; GABITTO & AGUERRE, 1985). Da mesma forma, a consideração de material homogêneo, que é normalmente feita, não fornece uma descrição precisa da maioria dos materiais biológicos (CHUTCHINSON & OTTEN, 1983). Portanto, é importante perceber que o coeficiente de difusão que aparece na Equação II.1, não deve ser interpretado inteiramente como um coeficiente de difusão molecular, mas como um coeficiente efetivo, de natureza complexa, que contém embutido vários efeitos e fenômenos.

Um outro modelo alternativo para analisar dados de secagem em monocamada é o modelo semi-teórico ou empírico. É um modelo simples, análogo a lei de resfriamento de Newton na transferência de calor e é frequentemente usado para descrever a

perda de umidade em secagem de grãos:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k (X - X_e) \quad (II.2)$$

onde:  $X_e$  = teor de umidade de equilíbrio, base seca

$k$  = constante de secagem

O modelo assume que a resistência à difusão ocorre principalmente nas camadas mais externas do material. Para o trigo, MCEWEN *et al.* (1964, apud PARRY, 1985) interpretaram essa camada como sendo a aleurona que se localiza entre o pericarpo e a endosperma do grão. No entanto, tem-se demonstrado que a espessa massa de endosperma é de grande importância para a limitação da difusão (PARRY, 1985).

Integrando a Equação II.2, obtém-se:

$$X_r = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt) \quad (II.3)$$

onde:  $X_r$  = teor de umidade adimensional

$X_0$  = teor de umidade inicial, base seca

A expressão é frequentemente chamada como modelo exponencial ou logaritmico e tem sido amplamente usado como uma base para modelar a taxa de secagem de grãos como, por exemplo, por RODRIGUES-ARIAS (1988) para descrever a secagem em monocamada de milho; por ROSS & WHITE (1972) para estudar as diferenças nas características de secagem de diferentes variedades de milho e por WESTERMAN *et al.* (1973) para estudar os efeitos da umidade

relativa na secagem de milho a altas temperaturas. Esta equação também foi usada por HUKILL & SCHMIDT (1960) no seu estudo sobre a secagem de grãos em monocamada; por O'CALLAGHAN *et al.* (1971) em simulação da performance de secador agrícola e por WHITE *et al.* (1981) no estudo de comportamento da secagem de milho pipoca.

Um modelo exponencial de segunda ordem foi desenvolvido por THOMPSON *et al.* (1968) para simular a secagem de milho no estágio seco, cuja equação é:

$$t = A \ln (X_r) + B (\ln (X_r))^2 \quad (\text{II.4})$$

onde as constantes A e B são dependentes da temperatura.

Uma equação que tem sido bastante usada para descrever a secagem para uma variedade de alimentos é a equação de Page (PAGE, 1949), uma forma modificada do modelo logaritmico de secagem:

$$X_r = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \exp (-kt^N) \quad (\text{II.5})$$

onde k e N são parâmetros de secagem.

MISRA & BROOKER (1980) após compilarem 8 equações de secagem de milho, no estágio seco, em monocamada, e coletarem dados de 813 ensaios experimentais, concluíram que a equação mais promissora foi a de Page, uma equação simples que se ajustou bem a 774 testes com um valor de  $R^2$  de 0,987. Entre as variáveis independentes consideradas, a temperatura e a velocidade do ar foram as que mais afetaram o parâmetro k.

O parâmetro N da equação foi encontrada ser uma função

da umidade relativa do ar e do teor de umidade inicial do grão de milho. Segundo os autores,  $N$  pode ser considerado como um fator de modificação para a variável tempo que reflete a extensão da resistência interna para a secagem no grão, em um determinado conjunto de condições externas.

Em outras palavras,  $k$  pode ser pensado como um representante dos efeitos das condições externas e  $N$  pode representar o efeito das mudanças internas devido ao modo no qual estas condições externas foram impostas.

A Equação II.5 também foi usada por WHITE *et al.* (1973) para estudar o efeito das variações do ponto de orvalho do ambiente sobre as características de secagem em monocamada de grãos de milho. OVERHULTS *et al.* (1973) usaram este modelo para descreverem a secagem em monocamada de soja e HUTCHINSON & OTTEN (1983) fizeram o mesmo para soja e feijão branco, sendo que os parâmetros  $k$  e  $N$  foram expressas em funções de temperatura e umidade relativa do ar. SOKHANSANJ *et al.* (1984) utilizaram a equação para comparar as características de secagem de trigo, cevada e colza.

SYARIEF *et al.* (1984) comparando as equações do modelo logaritmico (Equação II.3), de Thompson (Equação II.4), de Page (Equação II.5) e de Glenn (GLENN, 1978), concluíram que a equação de Page, com as constantes de secagem,  $k$  e  $N$ , como funções da temperatura do ar, forneceu o melhor ajuste aos dados experimentais de secagem em monocamada de sementes de girassol.

Nas Equações II.3 e II.5, quando não se dispõe de dados de equilíbrio, utiliza-se o conceito de teor de umidade de equilíbrio dinâmico,  $X_d$ . Esta aproximação foi recomendada por

ALLEN (1980) e foi usada por ROSS & WHITE (1972), por OVERHULTS *et al.* (1973) e por WHITE *et al.* (1981). Ela envolve a troca de  $X_e$  nas equações com  $X_d$ . Na verdade,  $X_d$  não deve ser tratado como um parâmetro físico, no sentido real, mas sim como um terceiro parâmetro de ajuste da equação matemática a ser determinado a partir dos dados experimentais para as condições testadas (WHITE *et al.*, 1981). CHITTENDEN & HUSTRULID (1966), no seu estudo sobre o milho, observaram que este teor de umidade,  $X_d$ , variou não apenas com a temperatura e umidade relativa, mas também foi uma função do teor de umidade inicial e do tempo de secagem.

Uma tentativa mais prática de correlacionar e prever a perda de umidade com o tempo é através do uso de equações generalizadas, que tentam compor curvas de secagem obtidas sob condições diversas em uma só curva. Essas equações geralmente se baseiam no período de taxa de secagem constante, para avaliar condições externas, e, com isso, conseguir embutir efeitos de variação de temperatura e velocidade do ar no modelo. Um exemplo disso é o modelo de FORNELL *et al.* (1980), usado por FINZER (1989) para modelar a secagem de cubos de batata.

Um outro modelo generalizado é o das duas resistências internas de BRUNELLO *et al.* (1976) que obtiveram uma correlação única representando todas as curvas de secagem obtidas sob diferentes condições do ar para um produto locando o adimensional  $X_r'$  em função de um tempo reduzido  $t_r$ , dados por:

$$X_r' = X / X_0$$

(II.6)

$$t_r = K t / X_0$$

(II.7)

onde K é o coeficiente angular da parte inicial da curva de secagem, isto é, a taxa inicial de secagem. Se a umidade de equilíbrio variar muito com a temperatura, deve-se introduzir esse termo na correlação geral.

O modelo considera que, no início da secagem, prevalece a resistência da película externa do grão, mas à medida que os solutos se concentram no lado interno da membrana, surgirá uma crescente resistência difusional interna que se adicionará à primeira. Ele foi utilizado para simular a secagem de grãos muito úmidos, como é o caso de milho no estágio de milho verde.

De acordo com as premissas do modelo proposto, a variável K é calculada através da equação:

$$K = 1 / ( [R/(P_{rs} - P_r)] + F ) \quad (II.8)$$

onde:  $P_{rs}$  = pressão de vapor d'água na temperatura de bulbo seco do ar de secagem (K),  $N/m^2$

$P_r$  = pressão parcial de vapor d'água no ar de secagem (K),  $N/m^2$

R = resistência ao transporte de massa,  $Ns/m^2$

F = fator de correção, s

BRUNELLO & NASCIMENTO (1979) obtiveram bons resultados, aplicando uma simplificação do modelo original para o caso de sorgo, milho, malte e trigo, partindo de valores de teores de umidade inferiores aos comumente encontrados no milho verde. Neste caso, a expressão para a estimativa de K é:



$$K = (P_v - P_r) / R_t$$

(II.9)

onde:  $P_v$  = pressão de vapor d'água na temperatura de bulbo úmido do ar de secagem (K),  $N/m^2$

$R_t$  = resistência ao transporte de massa,  $Ns/m^2$

Na prática, portanto, determina-se o coeficiente  $K$  para cada situação experimental e utiliza-se a Equação (II.8) ou (II.9) para correlacionar os mesmos e permitir prever o transcorrer da secagem sob outras condições.

## CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

### III.1 - MATERIA-PRIMA

A matéria-prima principal utilizada neste trabalho é um novo cultivar de milho doce, denominado Nutrimaiz, produzido experimentalmente no campo da Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, durante os anos de 1985 e 1986. Neste trabalho, o Nutrimaiz foi utilizado no estágio de maturidade chamado de milho verde ou leitoso. Para efeitos comparativos, também se realizou ensaios com milho híbrido comercial, no estágio de milho verde, com diferentes teores de umidade inicial, adquirido no mercado local. Neste trabalho, como referência, esse milho será denominado milho normal.

No preparo da matéria-prima, foram utilizadas espigas de milho previamente selecionadas, de modo que apresentassem os mesmos tamanho, formato e coloração de grãos. Em todos os ensaios, as espigas foram despalhadas e branqueadas em água fervente (97°C), por 5 minutos (tempo contado a partir do momento em que a água entra novamente em ebulição, após a adição das espigas) para inativação das enzimas e também para desnaturação das outras proteínas e gelificação dos polissacarídeos. Em seguida, as espigas foram resfriadas em água de torneira e debulhadas manualmente, descartando-se os grãos das duas extremidades. Os grãos selecionados eram consumidos imediatamente ou armazenados, conforme descrito a seguir.

No primeiro ano, as espigas de milho Nutrimaiz, com

palha ainda, foram embaladas em sacos plásticos e conservados na geladeira (5°C), para utilização posterior nos meses seguintes. Nesse mesmo ano, o milho normal foi sendo adquirido conforme a necessidade.

No segundo ano, todo o lote de milho recebido, tanto Nutrimaiz quanto normal, foi submetido ao mesmo tratamento térmico descrito, e depois os grãos, embalados em sacos plásticos, foram congelados e conservados em congeladores a -18°C. Um segundo lote de milho normal foi adquirido para o levantamento da curva de equilíbrio e para secagem em monocamada. Neste caso, o tratamento térmico não foi seguido por congelamento, pois os grãos, conservados por alguns dias em geladeira, foram usados imediatamente.

O descongelamento foi realizado de maneira distinta para os dois milhos. No milho normal o descongelamento foi iniciado por exposição ao ar ambiente por duas horas e depois completada com água de torneira. Em seguida, o material foi drenado e bem enxuto com papel absorvente. O descongelamento do milho Nutrimaiz foi realizado lentamente na geladeira por uma noite, e, na manhã seguinte, os grãos foram jogados em um béquer contendo água de torneira, drenados e enxutos. Foi feito também um descongelamento rápido, onde os grãos foram colocados em um béquer com água quente. Depois eles foram resfriados com água, drenados e enxutos.

No primeiro ano de ensaios experimentais, foi determinado o Brix do grão de milho em algumas amostras recém-adquiridas. Os grãos foram espremidos, centrifugados e o sobrenadante analisado em um refratômetro CARL ZEISS 88293. Os valores para o milho Nutrimaiz variaram de 17,6° a 15,5°, no

decorrer do armazenamento na geladeira, enquanto que 8,5° foi o valor médio para o milho normal. No segundo ano, o valor do Brix para o milho Nutrimaiz foi 23,3° e para o milho normal, segundo lote, 8,9°.

Nos ensaios em que se realizou o tratamento com oleato de etila, o procedimento seguido foi o mesmo de SUAREZ *et al.* (1984), que mergulharam os grãos em uma emulsão aquosa fria de oleato de etila 1%, por 30 segundos, agitando-os moderadamente. O oleato de etila foi obtido, por contato pessoal, junto aos autores acima referidos, no Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Ciudad Universitaria, Buenos Aires.

É necessário dizer que antes do início da secagem, e antes de qualquer outro tratamento adicional, os grãos foram novamente selecionados. Esse controle foi mais rigoroso nos casos em que se realizou a secagem em monocamada.

### III.2 - EQUIPAMENTO E OPERAÇÃO DE SECAGEM

O equipamento de secagem foi o mesmo protótipo de secador de leite vibro-fluidizado utilizado por FINZER (1984). Os detalhes da construção e montagem do equipamento estão minuciosamente descritos em sua tese de mestrado. A Figura III.1 mostra o esquema de montagem. Nos testes preliminares, o equipamento foi praticamente o mesmo, apenas com a substituição do ventilador centrífugo por um de menor potência, marca ASTEN, tipo VC-280, trifásico, motor 0,75 CV e 3460 RPM.

Para os ensaios definitivos com o milho, construiu-se um outro vaso de secagem, menor, mais leve e de manuseio mais fácil. Foi construído em tubo de PVC de 14,5 cm de diâmetro interno, conectado a uma outra luva de PVC de 15 cm de diâmetro interno para prender a tela de aço galvanizado de malha 8 que ficou a 8,9 cm a partir do fundo do vaso. A altura total do vaso foi 29,3 cm e o peso 705,6 g. Na lateral, a 6,4 cm do fundo e em posições diametralmente opostas, foram colocados dois parafusos para prender o vaso à haste de sustentação e transmissão com a fonte de vibração. (Figura III.2).

Nos primeiros ensaios com o milho, a temperatura de entrada de ar aquecido foi tomada a 15 cm acima da saída de ar quente, com apenas um termopar de cobre-constantan, sustentado por um tripé de arame, conectado ao indicador de temperatura S & E, modelo 1D4K-8, com chave seletora de 10 pontos. A conexão entre a saída de ar aquecido e o vaso de secagem foi feita por uma junta de borracha de 45 cm de altura, presa em ambas as extremidades por braçadeira.

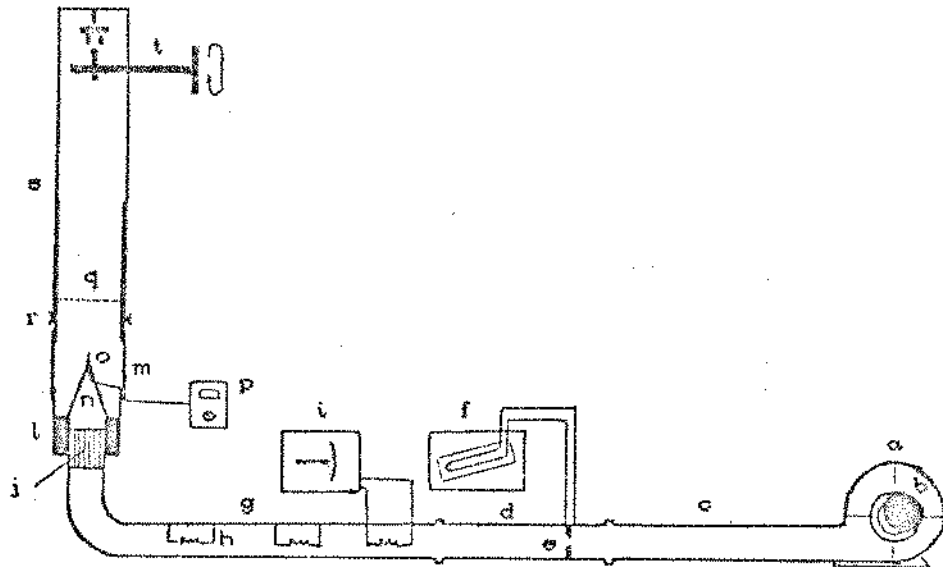


Figura III.1 Esquema da instalação de secagem.

a) ventilador centrífugo; b) válvula de controle; c) tubulação de chapa galvanizada; d) tubulação de aço; e) medidor de orifício; f) manômetro; g) tubulação de cimento-amianto; h) resistências elétricas; i) regulador de voltagem; j) tubos de cobre; l) tubo de PVC; m) junta de borracha; n) tripé; o) termopar; p) indicador de temperatura; q) vaso de secagem; r) borboleta; s) conexões; t) sistema de vibração.

Nos ensaios seguintes, a cinta longa de borracha foi substituída por um tubo de PVC de 14,5 cm de diâmetro interno de tal modo que a distância entre o tubo (parte fixa) e o vaso de secagem (parte móvel) fosse a mínima possível (10 cm). E a temperatura tomada foi a média entre os 4 termopares instalados no centro de cada quadrante no topo do tubo. A conexão entre as duas partes foi feita com uma outra junta de borracha presa por braçadeiras. Os outros componentes do equipamento permaneceram inalterados.

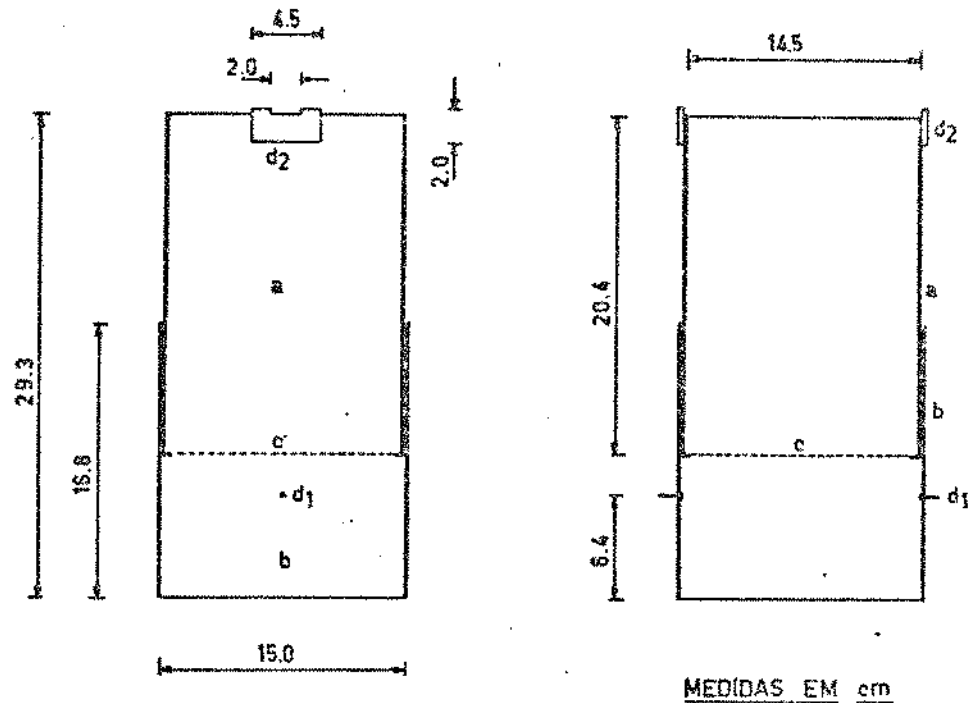


Figura III.2 Vistas lateral e frontal do vaso de secagem

a) tubo de PVC; b) luva de PVC; c) tela de aço galvanizado; d1) borboletas para sustentação do vaso e comunicação com vibração; d2) protetores de PVC para evitar oscilação do vaso.

Para a secagem com diferentes alturas (cargas) de leito, foram feitos, logo abaixo da tela, três orifícios ( $d = 3 \text{ mm}$ ), igualmente espaçados, para a medida de pressão estática exercida pela camada de grãos no vaso de secagem. A leitura foi feita através de um manômetro em U, contendo querosene comercial.

Antes da secagem, e após os pré-tratamentos, recolhia-se 3 amostras, contendo uma média de 5 g cada uma, para determinação de teor de umidade inicial. As pesagens foram feitas em uma balança analítica METTLER H34, com precisão de 0,0001 g e as

amostras foram colocadas na estufa a vácuo FANEM, à temperatura de 60°C, sob vácuo de 25 polegadas de mercúrio, com circulação de ar, previamente desidratado, por 24 horas.

Após o término da secagem, todo o material era recolhido em um pote de vidro, hermeticamente fechado, previamente aquecido com o ar de saída do vaso de secagem. Logo em seguida, coletava-se 3 amostras desse material, com cerca de 5 g cada uma, para a determinação do teor de umidade final, utilizando-se o mesmo procedimento acima descrito, porém o tempo de permanência na estufa foi reduzido para 16 horas.

As técnicas de operação também foram minuciosamente descritas por FINZER (1984). A cada intervalo de tempo pré-determinado, desligava-se o motor que transmitia a vibração, desconectava-se o vaso de secagem, e, rapidamente, realizava-se a pesagem de todo conjunto. A operação inversa era feita logo em seguida, prendendo o vaso à haste de sustentação e à cinta de borracha, e ligando o motor de transmissão da vibração. As pesagens foram geralmente realizadas em uma balança elétrica METTLER P1210N, com precisão de 0,01 g e capacidade máxima de 1200 g, a cada 15 minutos no início, e depois a cada 30 minutos e, na fase final, a cada 60 minutos.

Para massas superiores a essa capacidade máxima, utilizou-se uma outra balança elétrica, METTLER P3N, com menor precisão (1 g) e maior capacidade (3000 g). A fim de obter maior precisão, na secagem em monocamada, a balança usada foi SARTORIUS MP da Carl Zeiss, digital, com precisão de 0,001 g e 220 g de capacidade máxima. Por isso, para efetuar as pesagens, os grãos foram colocados em um béquer de plástico (400 ml).



É necessário dizer que uma hora antes do início do ensaio de secagem, o ventilador e o sistema de aquecimento, feito de resistências elétricas de níquel-cromo, foram ligados para aquecer todo o conjunto do equipamento de secagem e atingir o estado estacionário em relação as perdas para o ambiente. Cabe ressaltar ainda que, para a secagem em monocamada, o número de grãos selecionados manteve-se sempre o mesmo para o milho nutrимаiz (120) e para o milho normal, este variou de 160 a 220, dependendo da quantidade disponível.

O controle de temperatura do ar de entrada foi feito através de um transformador variável tipo VARIAC e lida no indicador de temperatura S & E calibrado.

A vazão de ar foi controlada através de um disco de madeira deslizante colocado no bocal do ventilador e medida através de orifício, conectado a um manômetro de tubo em U, inclinado (30°), contendo querosene comercial. A densidade foi determinada com picnômetro de 25 ml, calibrado com água destilada. A média de 10 leituras correspondeu a 0,786 g/cm<sup>3</sup>.

Este medidor de orifício é o mesmo construído e calibrado por MEIRELLES (1984), cuja equação de trabalho é:

$$\dot{v}_{ar} = (2,24 \times 10^{-3} \sqrt{\Delta h} - 0,18 \times 10^{-3}) \quad (III.1)$$

onde:  $\dot{v}_{ar}$  = vazão de ar de entrada, m<sup>3</sup>/s

$\Delta h$  = queda de pressão, mm H<sub>2</sub>O

tendo água como fluido manométrico. Levando-se em conta a inclinação do manômetro e querosene como fluido manométrico, a

equação torna-se:

$$v_{ar} = (2,24 \times 10^{-2} \sqrt{0,393 \Delta h} - 0,18 \times 10^{-2}) \quad (III.2)$$

onde:  $v_{ar}$  = vazão de ar de entrada, m<sup>3</sup>/s

$\Delta h$  = queda de pressão, mm de querosene

Para a secagem em monocamada, utilizou-se a vazão máxima permitida pelo ventilador. A velocidade, neste caso, foi medida por um anemômetro de fio quente, ANEMOTHERM, modelo 60, cujo valor médio foi 400 ft/s (ou 2,0 m/s), obtido com o vaso de secagem vazio. Supondo que a pequena quantidade de grãos colocados não interferiram na vazão de ar, esse valor médio de velocidade foi utilizado em todos os ensaios de secagem em monocamada.

A frequência da vibração, em Hertz, é obtida pela divisão da rotação (em RPM) da polia conectada ao excêntrico, por 60. A variação da frequência (ou rotação) foi feita com um variador eletrônico de velocidade, acoplado a um motor ASTEN MAC2, tipo 925138, de 1 CV e 3000 RPM. A rotação foi lida com um tacômetro, marca MICROTTEST, modelo L20. Através da substituição dos excêntricos é que se pode variar a amplitude de vibração, cujos valores de fabricação são 4,1; 6,9 e 8,3 mm. FINZER (1984) obteve os valores efetivos da amplitude desses excêntricos que foram 2,60; 4,33 e 5,63 mm, respectivamente.

A umidade absoluta e relativa do ar ambiente foi calculada a partir das temperaturas de bulbo úmido e de bulbo seco, medidas por um psicrômetro OWO SUISSE 564, dotado de ventoinha para o deslocamento de ar pelos bulbos do termômetro.

### III.3 - ARMAZENAMENTO

Para o armazenamento de grãos, o milho Nutrimaiz foi desidratado a vários níveis de umidade final usando um secador de bandeja sobreposta descrito no Capítulo V. Foram utilizadas 4 bandejas com cerca de  $7 \text{ g/cm}^2$  de carga cada uma. O tempo de secagem foi controlado até que se obtivessem diferentes teores de umidade, cujos valores finais foram: 0,030; 0,040; 0,055; 0,050; 0,097 g água/g sólido seco. Todas as amostras foram armazenadas em potes de vidro hermeticamente fechados e conservados a temperatura de  $21,5^\circ\text{C}$ , na ausência de luz.

Para o monitoramento da qualidade do produto durante o armazenamento, optou-se por fazer somente a análise de cor, uma vez que testes mais específicos, como ensaios biológicos e métodos analíticos, exigiam recursos não disponíveis.

Ensaios preliminares indicaram que a cor sofre enorme variação durante o armazenamento e que sua determinação forneceria um parâmetro mais objetivo e reproduzível do que a análise sensorial realizada por equipe de provadores.

Para a avaliação de cor de milho Nutrimaiz, o aparelho utilizado foi o colorímetro de HUNTER-LAB D-25 do Centro de Tecnologia da UNICAMP. Os parâmetros obtidos foram L, a e b, onde L representa a luminosidade do produto, a mede o vermelho (ou verde) e b mede o amarelo (ou azul). A iluminação padrão usada foi  $D_{65}$  e o observador padrão  $10^\circ$ . Pode-se calcular os valores de L, a, b, a partir dos valores triestímulos X, Y, Z do sistema C.I.E., de acordo com as fórmulas (para os padrões acima usados):

$$L = 10 Y^{0,5} \quad \text{(III.3)}$$

$$a = (18,22 X + 0,21 Z - 17,5 Y) / Y^{0,5} \quad \text{(III.4)}$$

$$b = 7 (Y - Z / 1,073241) / Y^{0,5} \quad \text{(III.5)}$$

As análises foram feitas no dia do armazenamento e depois 0,5; 1,0; 2,5; 4,0 e 9,0 meses após o armazenamento. Com exceção da primeira leitura, todas as outras foram feitas com repetição, isto é, lia-se uma vez e depois de agitar a amostra fazia-se uma segunda leitura. As amostras utilizadas foram descartadas, sendo colocadas em outro pote fechado.

## CAPÍTULO IV - ANÁLISE DE RESULTADOS

Um grande número de ensaios foi realizado com o milho colhido no verão de 1985 e repetido de uma forma mais abrangente e controlada com o milho de 1986. Neste Capítulo são apresentados os resultados de 1986, exceto nos levantamentos feitos em 1985, considerados conclusivos, e, portanto, não repetidos no ano seguinte.

### IV.1 - INFLUÊNCIA DE TÉCNICAS DE PREPARO E CONSERVAÇÃO

Como todo material biológico, um cultivar de milho pode apresentar variações sazonais de composição química, tamanho e de sua estrutura morfológica, que influenciarão na cinética de secagem. Por outro lado, no preparo de milho para os ensaios, foram utilizadas técnicas que também podem ter afetado a estrutura do milho de modo diferenciado. A fim de determinar cada um desses fatores, foram feitos ensaios comparativos, procurando-se certificar da extensão da influência do método de preparo.

#### IV.1.1 - EFEITO DO CORTE (DEBULHAMENTO)

A área de corte do milho, junto a base do grão, torna-se uma região vulnerável sem a proteção da cutícula, que cobre todo o resto do grão de milho. Esta acaba sendo a região predominante

para a transferência de massa, como ficou provado pelo trabalho de SUAREZ (1987) com a aplicação de oleato de etila.

No presente trabalho, teve-se o cuidado de seccionar a espiga de milho axialmente, de maneira a poder retirar os grãos inteiros. O sucesso dessa operação ficou comprovado com ensaios de estufa a vácuo a temperaturas acima de 60°C, que produziram grãos estufados, alguns com o dobro de volume inicial. Isto significa que o vapor de água formado no interior dos grãos não teve condições de permear com suficiente vazão pela extensão fibrosa do pedúnculo e nem pela cutícula, provocando a sua expansão.

Como na prática industrial comum o debulhamento não poderá ser feito de modo tão cuidadoso, e prevendo a possibilidade de inclusão de alguns grãos com corte defeituoso nos ensaios deste trabalho, foram feitas duas secagens sob condições idênticas com o milho Nutrimaiz ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $v = 2,0 \text{ m/s}$ ,  $A = 5,63 \text{ mm}$ ,  $f = 12 \text{ Hz}$ ). Em uma delas, o milho usado foi cuidadosamente debulhado, e na outra, todos os grãos tiveram sua base cortada de maneira intencionalmente forçada (cerca de 1,5 mm), deixando visível uma abertura de cerca de  $5 \text{ mm}^2$ . Os resultados estão apresentados na Figura IV.1. A curva  $\Delta$  representa a secagem de grão inteiro e a  $\blacksquare$  é a curva de secagem com o corte na base. Observa-se que a taxa de secagem foi ligeiramente mais alta para os grãos com corte, confirmando a hipótese de que a migração de água ocorreu pelo corte.

A diferença entre as duas curvas é, entretanto, surpreendentemente pequena, considerando as condições do corte impostas. Pode-se concluir que, na prática, com os cuidados tomados, esse fator dificilmente influenciará nos resultados.

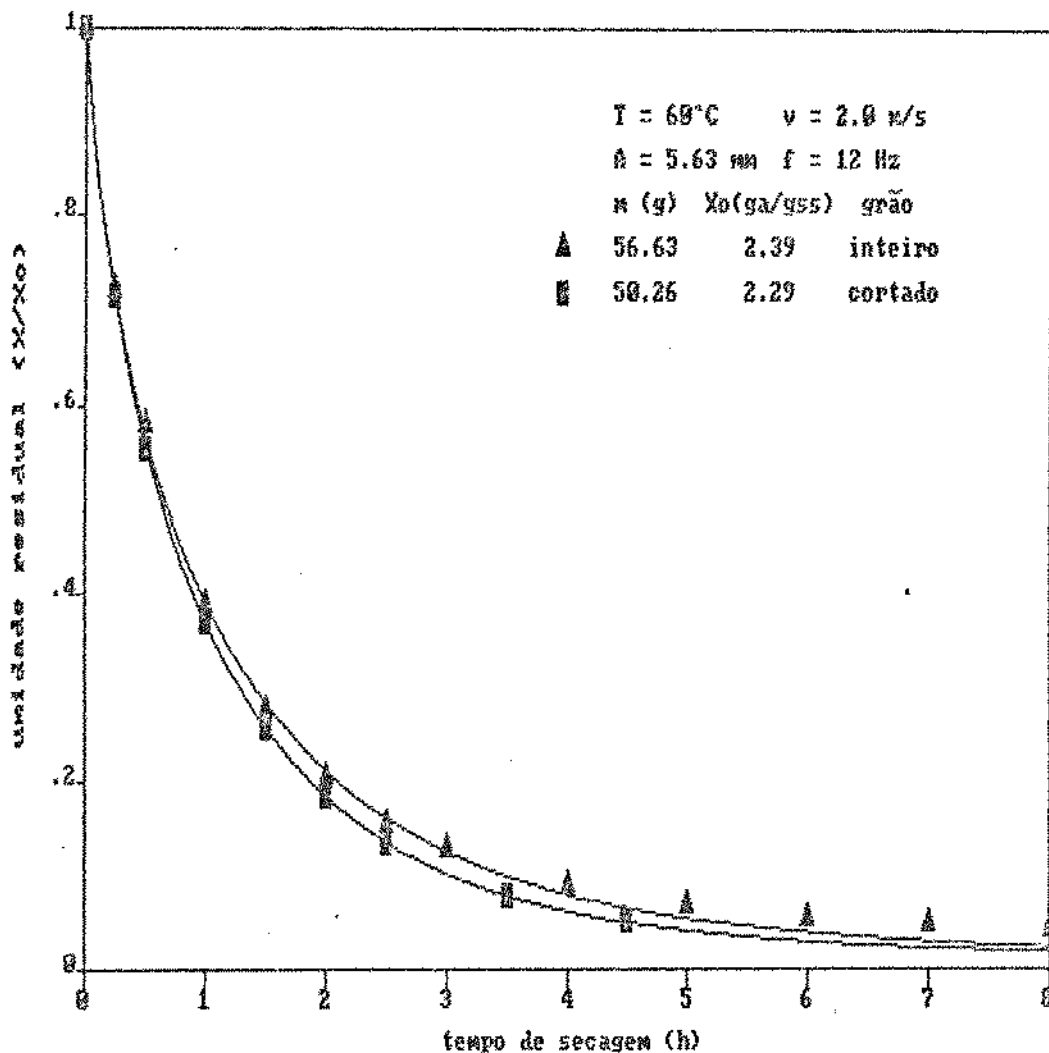


Figura IV.1 Efeito de corte defeituoso na base do grão de milho sobre a taxa de secagem de milho Nutrimaiz.

Não foram feitos ensaios semelhantes com o milho normal, mas presume-se que os mesmos resultados se aplicam a ele.

#### IV.1.2 - EFEITO DO CONGELAMENTO

Um problema que ocorreu durante o armazenamento de matéria-prima na geladeira é que esta sofreu modificações durante

o período de ensaios realizados. Estudou-se, então, a possibilidade de congelar os grãos de milho para fins de armazenamento e utilização posterior nos ensaios de secagem.

A fim de avaliar o efeito do congelamento/descongelamento sobre a taxa de secagem, foram feitos ensaios sob idênticas condições com o milho normal, sendo que em um deles o milho foi congelado e no outro não. A Figura IV.2 mostra os resultados obtidos. Pela Figura, observa-se que não há quase nenhuma diferença na taxa de secagem. Existe considerável diferença no

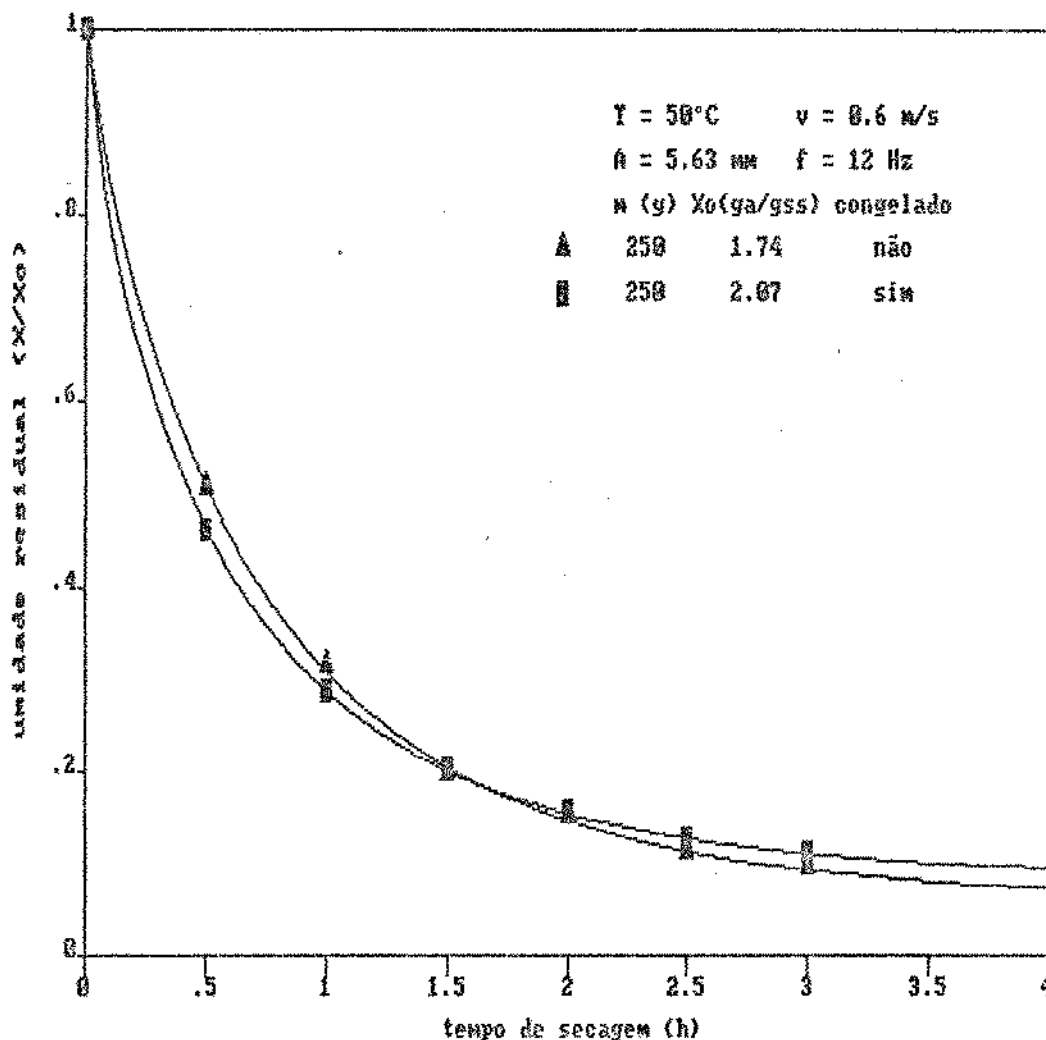


Figura IV.2 Efeito do congelamento sobre a taxa de secagem de grãos de milho normal.



teor de umidade inicial (1,74 e 2,07 g água/g sólido seco), apesar do milho ser do mesmo lote e de ter sido branqueado no mesmo dia. O maior teor de umidade inicial pode ser o responsável pela maior taxa inicial de secagem de milho congelado.

Um resultado semelhante foi obtido por HUSTRULID (1962) para secagem de milho com teor de umidade de 0,25 g água/g sólido seco, quando se concluiu que amostras congeladas ou não podem ser usadas indistintamente.

Pesquisadores como JERGER *et al.* (1953) e WATSON *et al.* (1978) utilizaram o milho doce congelado, sem se referir a possíveis efeitos do congelamento sobre os resultados.

#### IV.1.3 - EFEITO DA VELOCIDADE DE DESCONGELAMENTO

Para verificar se existe algum efeito na taxa de secagem se o descongelamento fosse feito rapidamente no dia do ensaio experimental com um choque térmico, ou lentamente por uma noite na geladeira, foram feitos ensaios de secagem com milho Nutrimaiz branqueado e congelado. Os resultados obtidos, estão apresentados na Figura IV.3 e indicam que não há o efeito do descongelamento lento ou rápido na taxa de secagem.

A mesma Figura também apresenta uma curva obtida com o milho não congelado. Esse milho tem um teor de umidade inicial superior a dos outros e secou ligeiramente mais rápido que aqueles. Pode-se concluir, portanto, ser adequado armazenar um grande lote de matéria-prima, que apresentaria as mesmas características de milho fresco, em termos de ensaios de secagem.

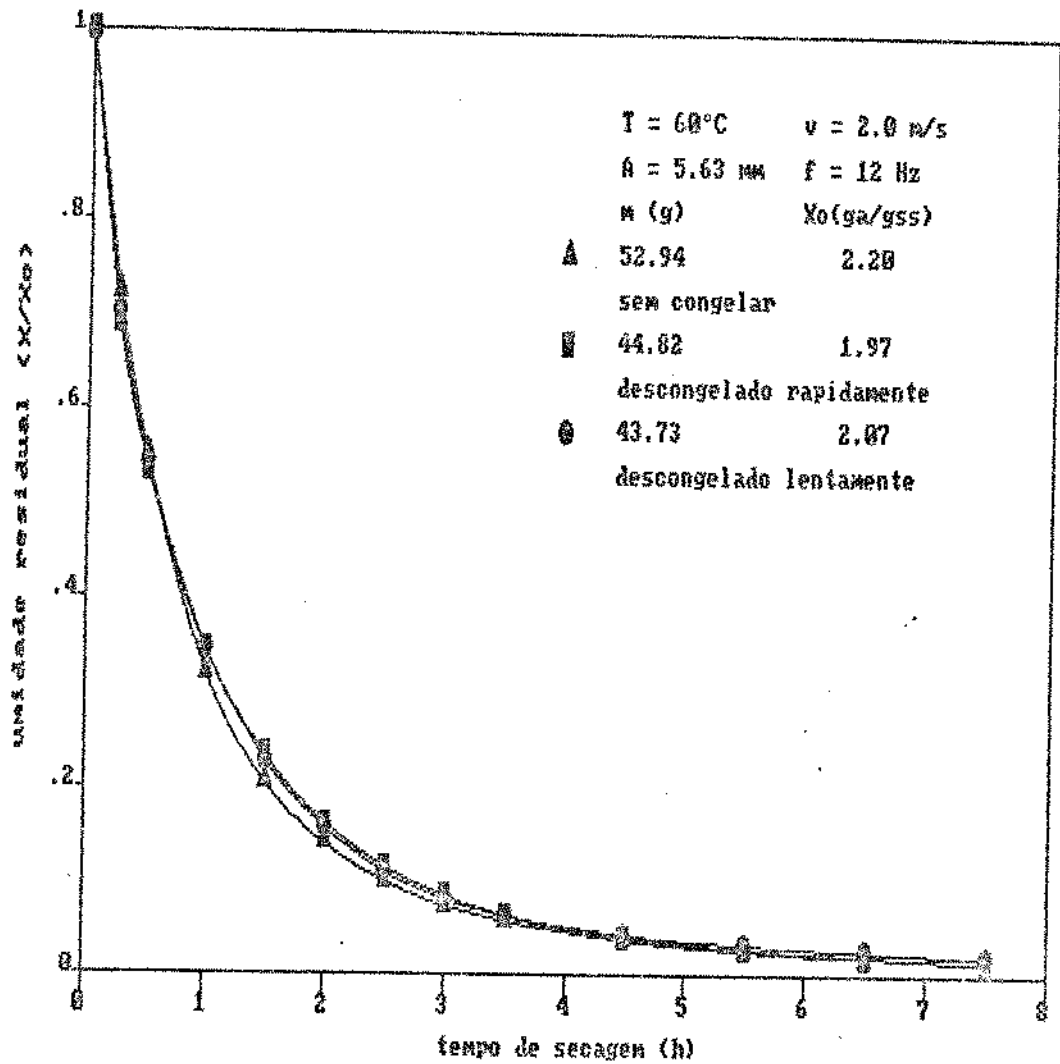


Figura IV.3 Efeito do congelamento e do descongelamento rápido e lento sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz.

#### IV.2 - EFEITO DA VIBRAÇÃO NA SECAGEM

Trabalhos preliminares realizados com sagu e sementes de mamão indicaram que a vibração favoreceu a cinética de secagem apenas quando o teor de umidade do material foi alto. Isto parece justificado pelo fato de altas umidades reduzirem a resistência à difusão interna, e, desta maneira, a vibração, que se limita a promover a transferência de massa externa ao grão, teria algum significado. Caso a difusão da água durante a secagem de milho no estágio de milho verde seja tal que as resistências externa e interna se tornem equivalentes, é provável que a vibração tenha efeito positivo sobre o tempo de processamento.

Experimentos preliminares foram realizados, utilizando uma amostra de milho normal no estágio de milho verde, adquirido em supermercado. A secagem foi realizada com ar a 40°C e com uma velocidade de 1,0 m/s, e com massa média de 280 g. Os resultados estão locados na Figura IV.4 e salientam bem o efeito da vibração ( $A = 2,60$  e  $5,63$  mm;  $f = 12$  Hz) sobre a taxa de evaporação de água. Pode-se observar também, na Figura, o efeito da amplitude de vibração, pois a secagem com maior amplitude foi ligeiramente favorecida.

Esses resultados encorajaram a elaboração de um desenho experimental que contemplasse variações nas condições de vibração na secagem. Ensaio subsequentes, entretanto, não confirmaram a tendência demonstrada pela Figura IV.4. Não foi possível identificar as causas dessa exceção, podendo inclusive ser resultado de um erro experimental ou então de uma característica sazonal do milho, pois o mesmo apresentou teor inicial de umidade

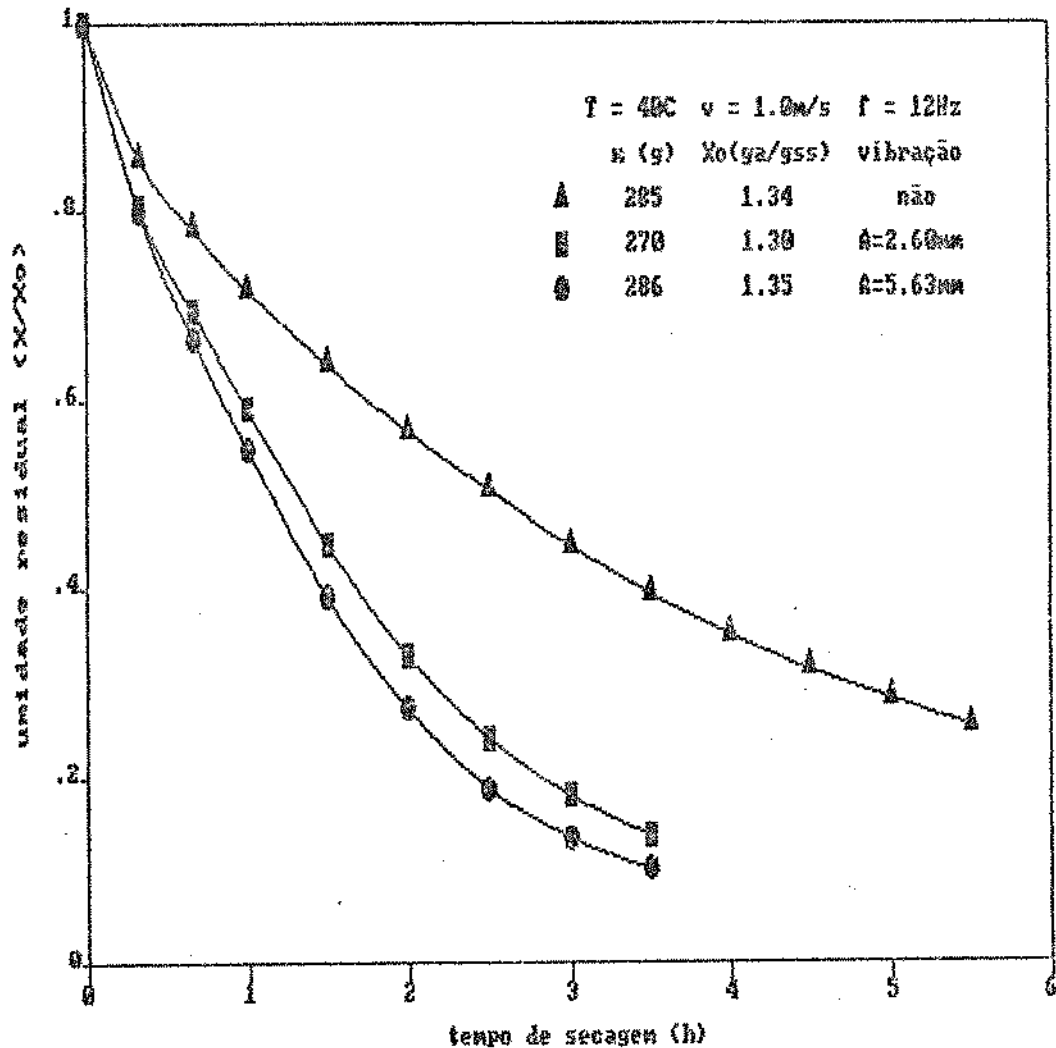


Figura IV.4 Efeito da vibração e da amplitude de vibração sobre a taxa de secagem de grãos de milho normal.

excepcionalmente baixo.

A Figura IV.5 apresenta as curvas de resultados experimentais levantados com e sem vibração, utilizando milho Nutrimaiz, ar de secagem a duas temperaturas (50 e 70°C) e velocidade de 0,6 m/s. O leito era composto por 240 g de grãos de milho, apresentava boa agitação (A = 4,33 mm, f = 12 Hz) e uma recirculação pronunciada, do tipo observado por FINZER (1984). A frequência foi otimizada, a fim de obter-se a maior movimentação

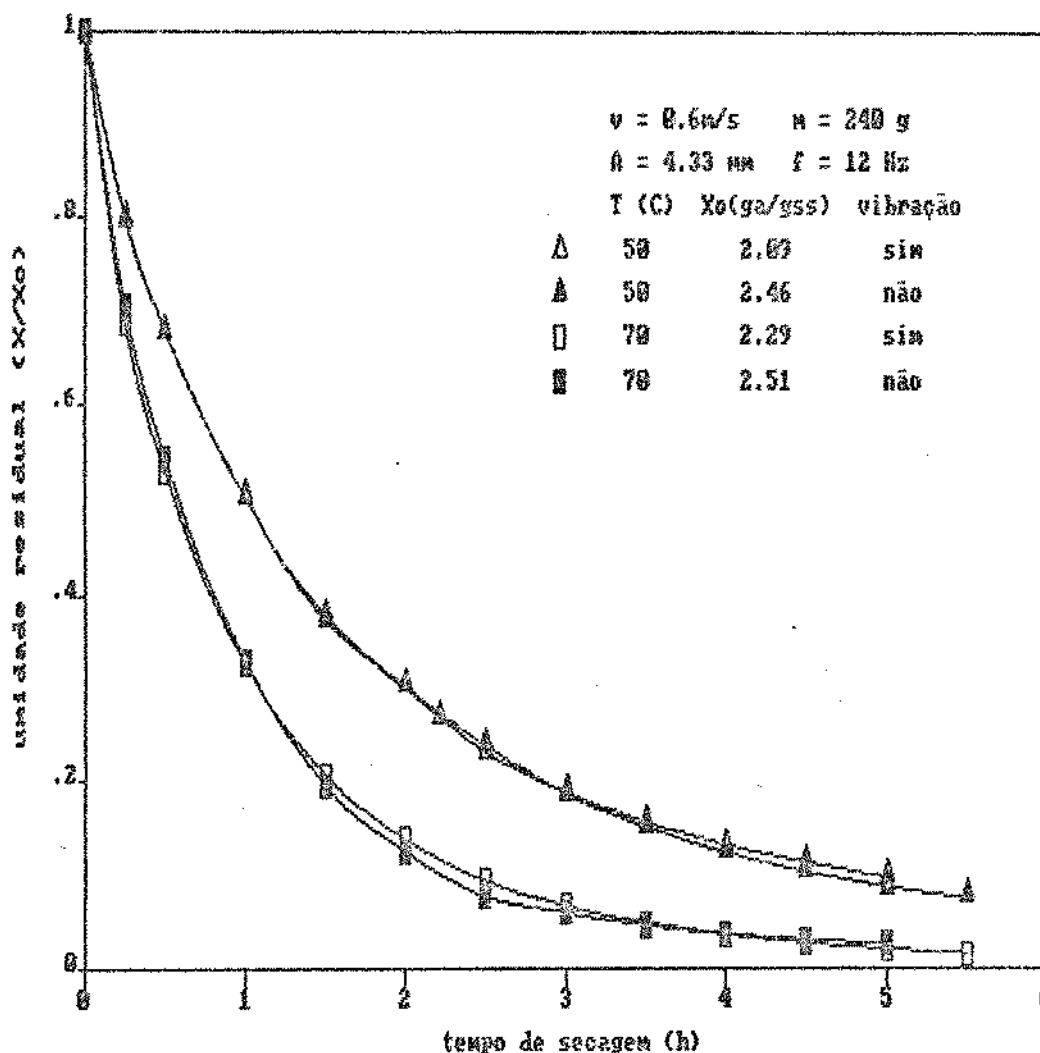


Figura IV.5 Efeito da vibração e da temperatura do ar sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz.

do leite, dentro do pico de ressonância (FINZER, 1989).

Apesar da considerável agitação no caso de sistema vibrado, as curvas se sobrepuseram, com diferenças menores do que as observadas nos ensaios preliminares (Figuras IV.1 a IV.3). Aparentemente, portanto, a perda de água é controlada pela resistência interna à transferência de umidade, e, além disso, a secagem de milho não sofre problemas com a aderência das partículas. Este último fator faria com que a área superficial

livre para a evaporação fique diminuída em leito estático, mas não no leito vibrado, que tende a separar as partículas.

A fim de averiguar o possível efeito da vibração sob condições mais drásticas, foram feitos ensaios com uma amplitude de vibração maior ( $A = 5,63 \text{ mm}$ ) e com diferentes alturas (cargas) de leito (250, 500, 1000 g ou 1,51; 3,03; 6,06  $\text{g/cm}^2$ ). A frequência foi mantida em 12 Hz e a temperatura do ar foi 60°C. A Figura IV.6 apresenta os dados levantados com velocidade do ar a 0,6 m/s, e, na Figura IV.7, a velocidade foi dobrada.

Nestes ensaios também se mediu a pressão do ar no leito e os resultados estão nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1 - Perda da pressão (em mm de querosene) no início e no final do ensaio de secagem de milho Nutrimaiz a velocidade de 0,6 m/s.

v (m/s)	0,6					
m (g)	250		500		1000	
vibração <sup>a</sup>	sim	não	sim	não	sim	não
$\Delta h_i^b$ (mm q)	10	20	22	45	110	130
$\Delta h_f^b$ (mm q)	3	27	12	61	58	110

a)  $A = 5,63 \text{ mm}$ ,  $f = 12 \text{ Hz}$ , b)  $\rho = 0,786 \text{ g/cm}^3$

Pelas Tabelas IV.1 e IV.2, pode-se observar que:

1. a perda de pressão no leito agitado é sempre menor que a do leito estático. Esse resultado é normal e é consequência da expansão do leito;

Tabela IV.2 - Perda de pressão (em mm de querosene) no início e no final do ensaio de secagem de milho Nutrimaiz a velocidade de 1,2 m/s.

v (m/s)	1,2					
m (g)	250		500		1000	
vibração <sup>a</sup>	sim	não	sim	não	sim	não
$\Delta h_i^b$ (mm q)	22	74	70	170	300	400
$\Delta h_f^b$ (mm q)	12	46	47	63	150	150

a)  $A = 5,63$  mm,  $f = 12$  Hz, b)  $\rho = 0,786$  g/cm<sup>3</sup>

ii. quanto maior a carga, maior a perda de pressão. No presente ensaio o aumento não é linear, indicando a existência de diferentes regimes de fluidização em cada carga;

iii. quanto maior o fluxo de ar, maior é a perda de pressão, não se observando, entretanto, uma relação com o quadrado da velocidade.

No leito estático, à velocidade de 0,6 m/s, não ocorreu nem agitação e nem fluidização das partículas em todas as cargas.

Nos ensaios com velocidade de 1,2 m/s, houve a formação de canais preferenciais para a passagem do ar. Nos ensaios com massa de 250 g, o leito já se mostrava parcialmente agitado desde o início. Depois de duas horas de secagem, surgiram os canais preferenciais estáveis.

O leito permaneceu estático nos primeiros 15 minutos no ensaio com carga de 500 g e depois fluidizou. Quando a massa mudou para 1000 g, foram necessários 40 minutos para ocorrer uma

agitação dos grãos, sendo este movimento bastante acentuado, mais parecido com um leito de jorro. Em todas as cargas, a agitação não foi uniforme.

Para os ensaios com vibração, o movimento dos grãos foi o mesmo descrito por FINZER (1984), isto é, os grãos subiam pelo centro e desciam pelas paredes do vaso de secagem.

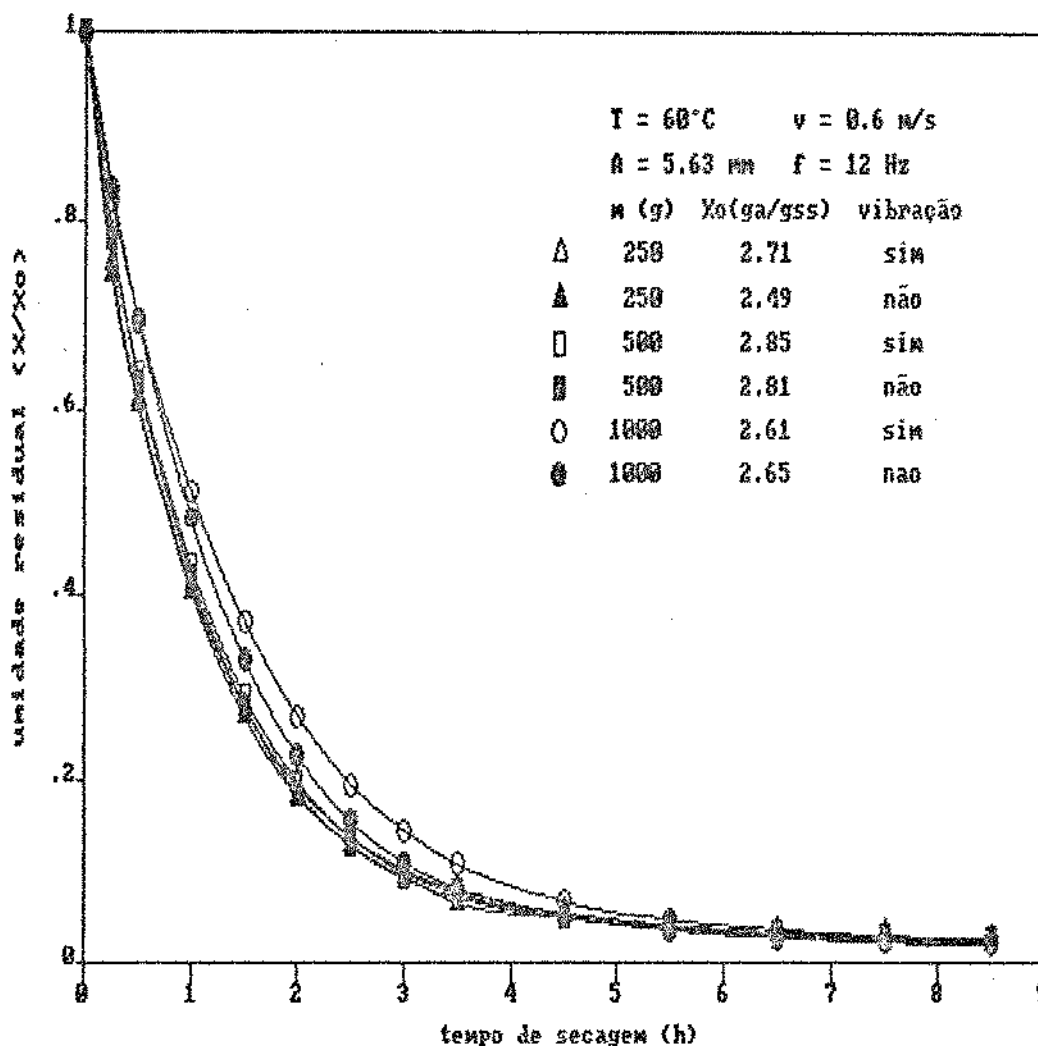


Figura IV.6 Efeito da carga e da vibração sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz, com velocidade do ar de 0,6 m/s.



Pelos ensaios realizados, pode-se concluir que a vibração, quando comparada com o leito estático, permite uma menor demanda de energia pelo ventilador, uma vez que a pressão exercida pelo leito foi menor. A vibração ainda promoveu boa agitação do leito, com circulação de grãos, tornando-o homogêneo, sem ocorrer os choques provocados pela ebulição do leito. Essas pequenas vantagens, entretanto, dificilmente justificam a instalação de um sistema vibratório.

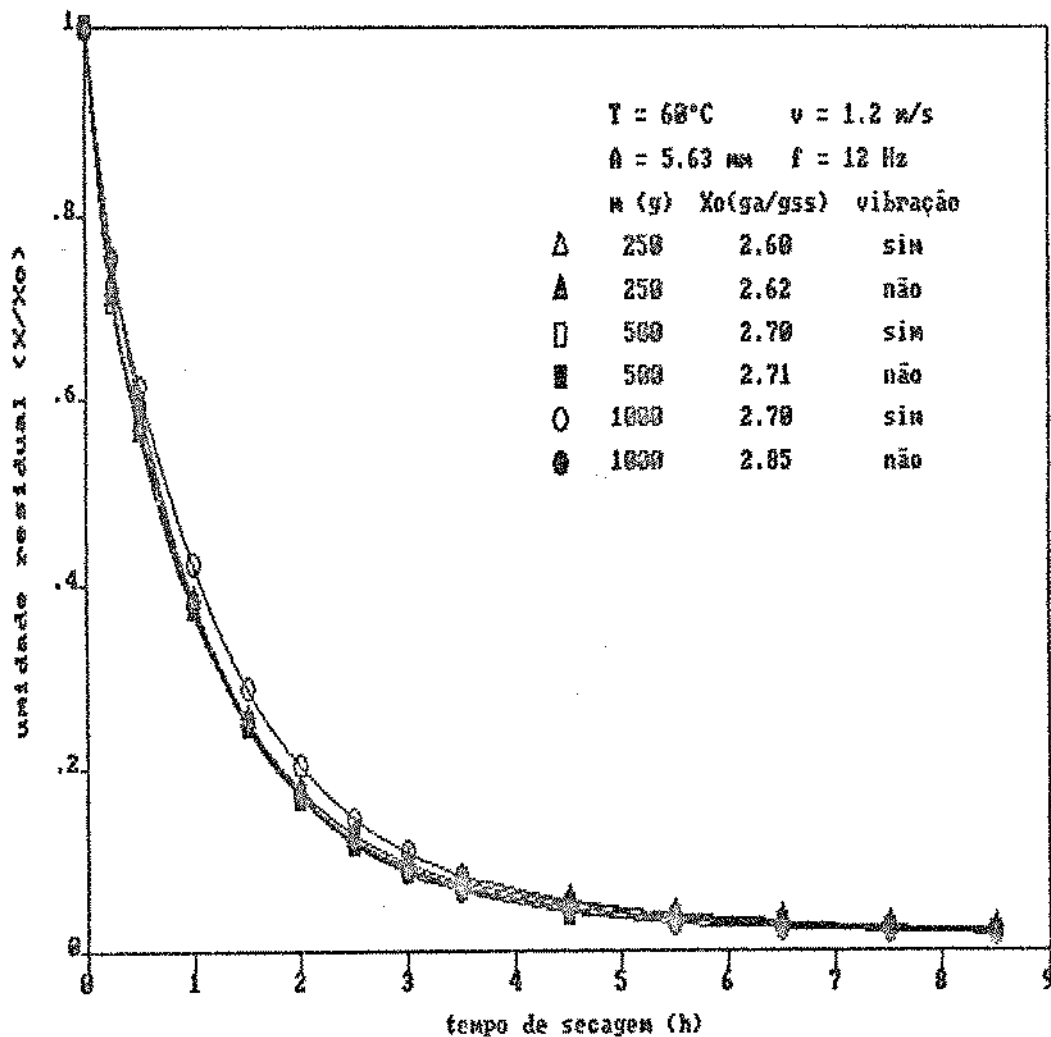


Figura IV.7 Efeito da carga e da vibração sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz, com velocidade do ar a 1,2 m/s.

Apesar da agitação no leite vibrado e, sobretudo, a má distribuição do ar no leite estático, não houve influência da vibração na taxa de secagem, conforme indicam as Figuras IV.6 e IV.7. Em um caso, a situação inclusive se inverteu, pois com a massa de 1000 g, a secagem com vibração foi mais lenta do que em leite estático.

Comparando-se as duas Figuras, observa-se que as curvas, para as massas de 250 e 500 g, tendem a se sobrepor, indicando que para estas massas, a variação das condições do ar (temperatura e umidade) ao longo do leite, aparentemente, não afetou o potencial para a transferência de massa e calor. Para estes casos, a secagem se comporta como uma camada delgada, sob condições externas constantes.

As curvas para 1000 g sofreram um ligeiro afastamento das demais, sobretudo nas curvas da Figura IV.6. Com um aumento da vazão, a umidade lançada no ar fica diluída, afetando menos as condições externas, e as curvas de 1000 g se aproximam das outras (Figura IV.7).

### IV.3 - EFEITO DA TEMPERATURA DO AR

Na secagem de alimentos, a temperatura do ar sempre se evidenciou como o parâmetro de maior influência. Esse efeito ficou patente na Figura IV.5 já apresentada.

Para uma maior quantificação do fenômeno, foram feitos ensaios em monocamada ( $v = 2,0$  m/s), controlando-se o número de grãos utilizados, e, em alguns casos, registrando-se as transformações no milho com fotografias. A vibração do leito ( $A = 5,63$  mm,  $f = 12$  Hz) foi mantida apenas para garantir as melhores condições de transferência externa.

Foram realizados alguns testes preliminares para verificar qual a temperatura máxima permissível para o ar de secagem que evitasse danos excessivos aos grãos, pois este parâmetro não foi bem limitado pelos diversos pesquisadores (Seção II.1.4). Os resultados indicaram que temperaturas superiores a  $80^{\circ}\text{C}$  favoreceram visivelmente a reação de escurecimento e, por isso, a temperatura máxima escolhida para os ensaios experimentais foi  $70^{\circ}\text{C}$ .

A Figura IV.8 apresenta os resultados obtidos para a secagem de 120 grãos de milho Nutrimaiz. Para o milho normal, foram utilizados 180 grãos em cada ensaio, devido ao seu menor tamanho e os resultados estão mostrados na Figura IV.9. Pode-se observar que quanto maior a temperatura, maior a taxa de secagem. Isto pode ser percebido também pelo grau de encolhimento do grão de milho. As fotografias tiradas para as temperaturas de 50, 60 e

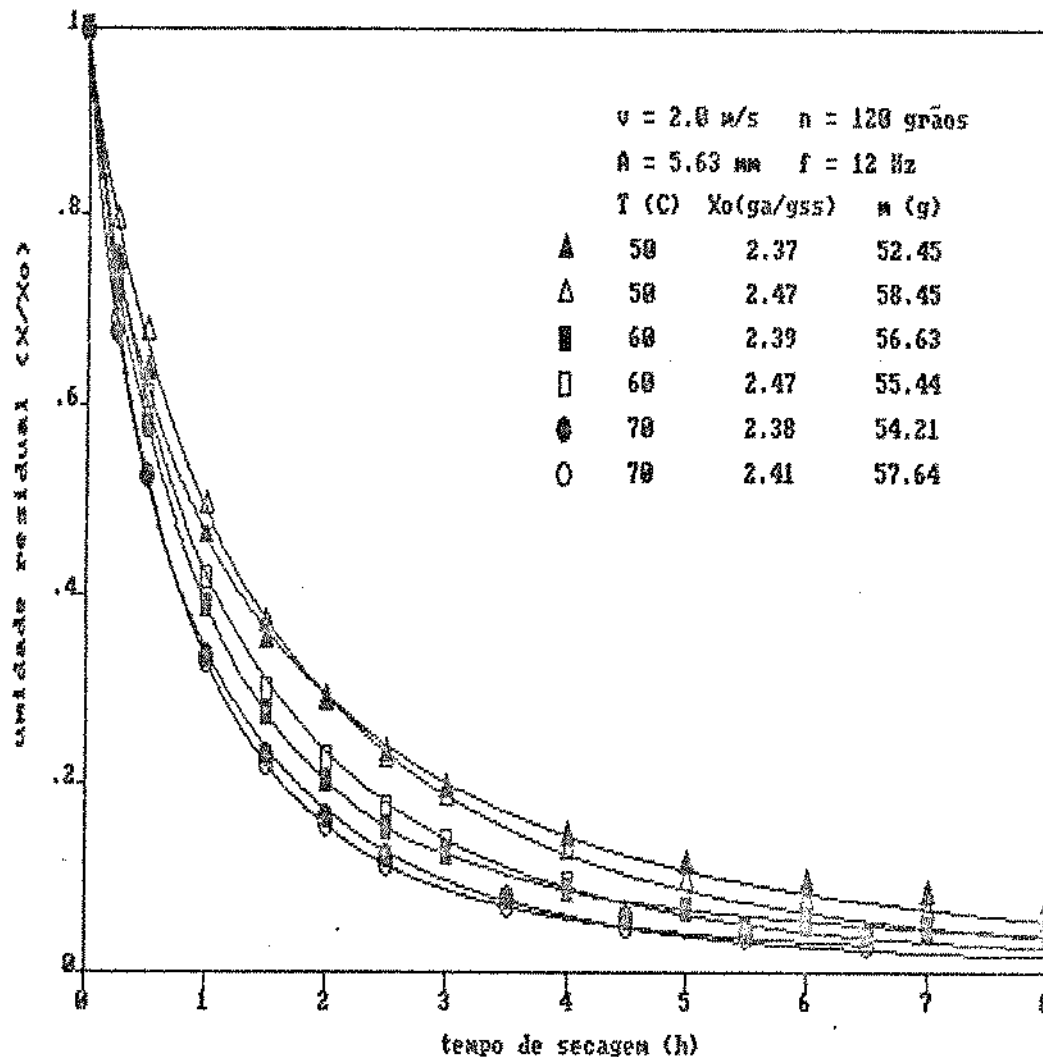


Figura IV.8 Efeito da temperatura sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz. (Ensaios repetidos)

70°C para o Nutrimaiz, indicaram que, para um mesmo tempo de processo, os grãos submetidos a uma maior temperatura se encolheram mais, mostrando que o volume de água perdido foi maior.

As Figuras IV.10 e IV.11 apresentam uma amostragem das fotografias de ensaio ( $t = 0, 1$  e  $8$  h) a 60°C, com milho Nutrimaiz e normal, respectivamente. Observa-se que na primeira hora o grão

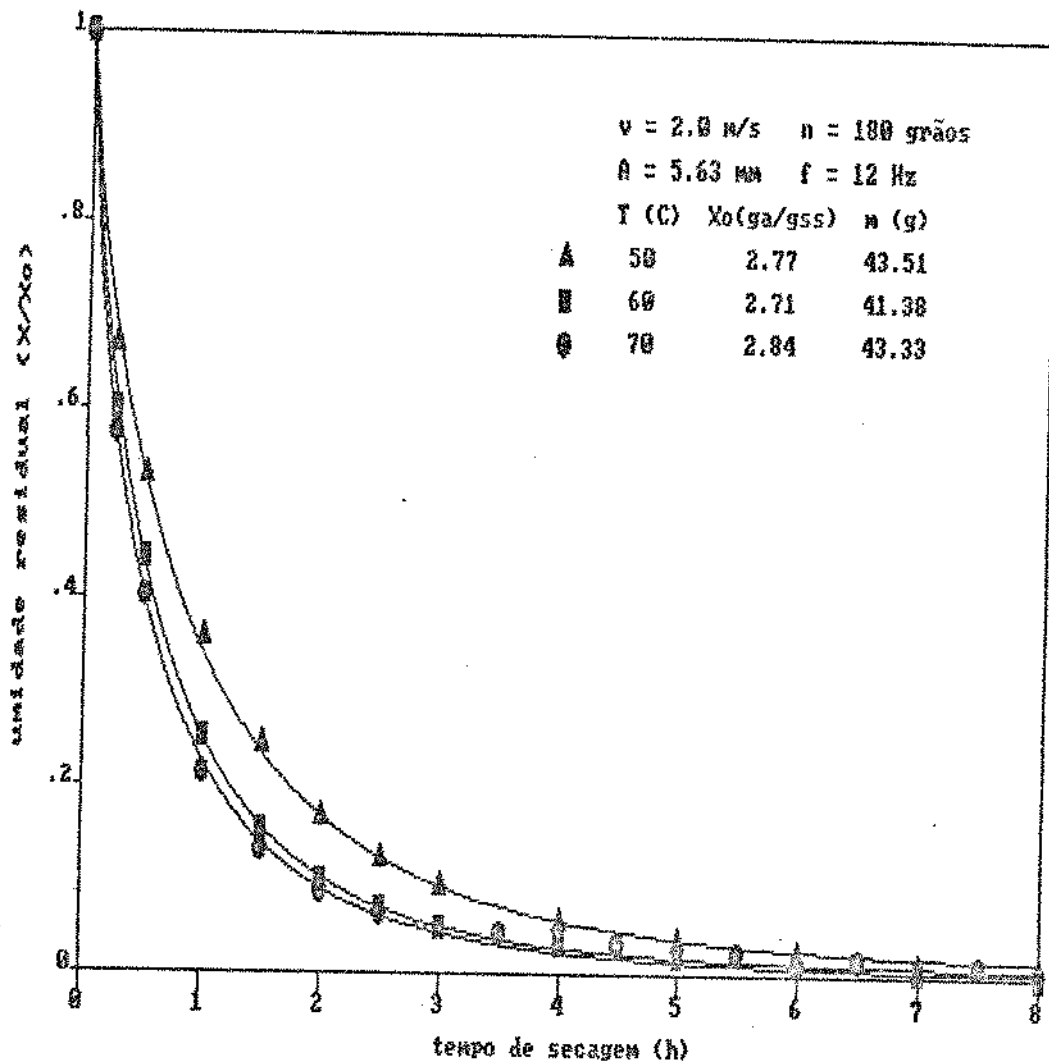


Figura IV.9 Efeito da temperatura sobre a taxa de secagem de grãos de milho normal.

não se deforma, ocorrendo apenas um encolhimento proporcional nas três dimensões. As deformações surgem apenas quando o grão atinge cerca de 30% de umidade (b.u.). Por outro lado, comparando-se os grãos com mesma umidade, observou-se que eles apresentam o mesmo volume, indicando que a contração é independente da temperatura. O volume médio de encolhimento foi 40 a 50% do volume inicial. As medidas foram feitas com o auxílio de um paquímetro.

Figura IV.10 Fotografias do ensaio de secagem a 60°C para o milho Nutrimaiz no tempo 0, 1 e 8 h



Figura IV.11 Fotografias do ensaio de secagem a 60°C para o milho normal no tempo 0, 1 e 8 h.



#### IV.4 - EFEITO DO BRANQUEAMENTO E DO OLEATO DE ETILA

Os pré-tratamentos realizados na secagem de alimentos têm como objetivo tornar o processo eficiente pela redução do tempo de secagem, associada a manutenção de qualidade. Pelo exposto na Seção II.1.3 e II.1.5.b, tanto o branqueamento quanto a imersão em oleato de etila, aumentariam bastante a taxa de secagem de milho.

Duas séries de ensaios foram feitos para averiguar o efeito dos pré-tratamentos, mantendo-se constantes as condições de vibração do leito ( $A = 5,83$  mm,  $f = 12$  Hz). Para o milho Nutrimaiz, o leito foi formado por 750 g de grãos, com ar a  $65^{\circ}\text{C}$  e  $0,9$  m/s de velocidade, enquanto que, para o normal, a secagem foi em monocamada ( $m = 45$  g,  $v = 2,0$  m/s), com ar a  $60^{\circ}\text{C}$ . Os resultados estão apresentados nas Figuras IV.12 e IV.13.

Uma análise das curvas indica que os pré-tratamentos afetam a taxa de secagem, mas os resultados não podem ser considerados conclusivos, sobretudo devido a grande variação do teor de umidade inicial entre os ensaios. Nos dois tipos de milho, a amostra controle (sem branqueamento e sem oleato) teve um comportamento intermediário entre amostras tratadas com oleato apenas (com taxas de secagem ligeiramente maiores) e amostras tratadas termicamente, com e sem oleato.

Os ensaios que sofreram branqueamento apresentam taxa de secagem inferior àquelas sem tratamento térmico. Isto pode ser justificado pelas transformações que ocorrem no interior do grão



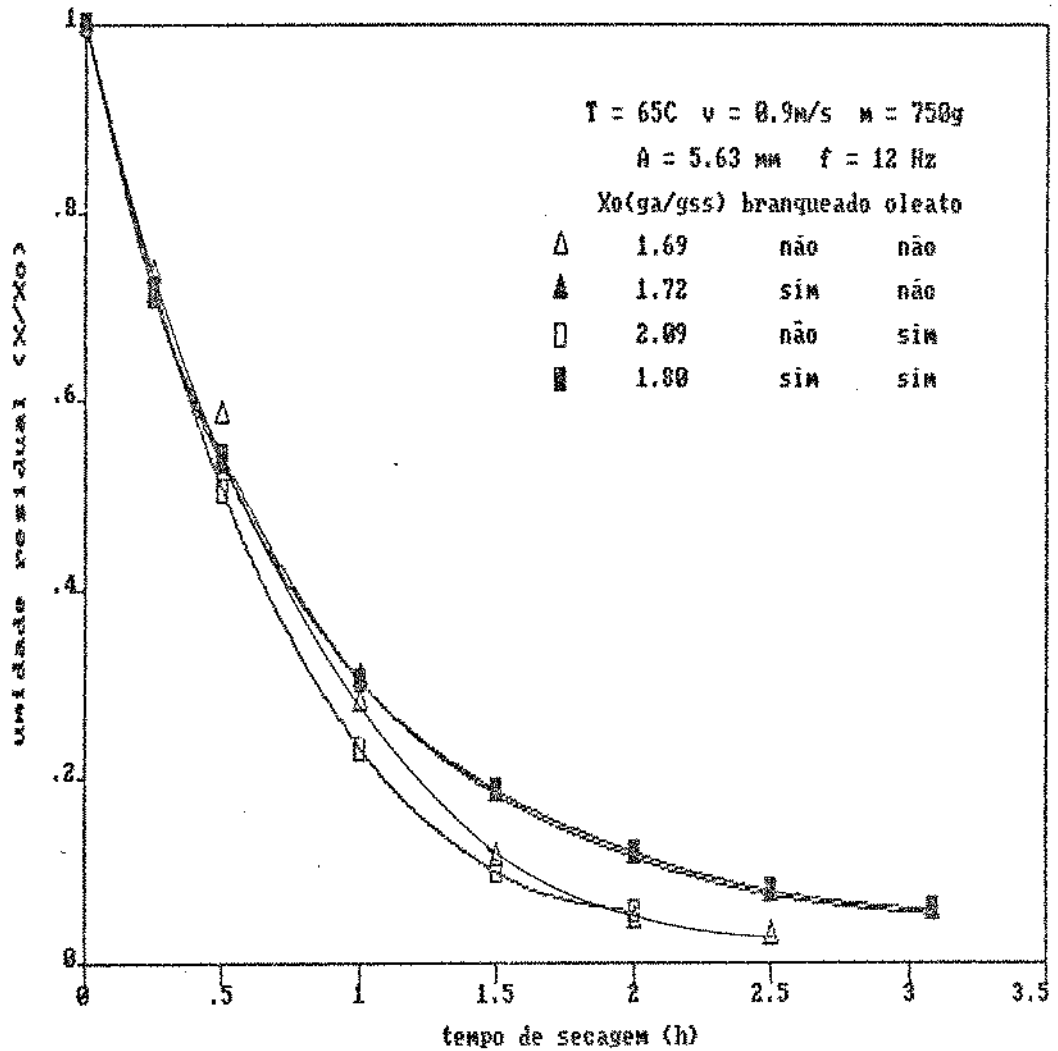


Figura IV.12 Efeito do branqueamento e da imersão em óleo de etila sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz.

durante a inativação, isto é, aumento do teor de solúveis e gelificação, que tendem a diminuir a difusividade da água. Este aumento de resistência interna do grão à migração de água contrapõe-se a maior permeabilidade da película, proposta por SUAREZ (1987).

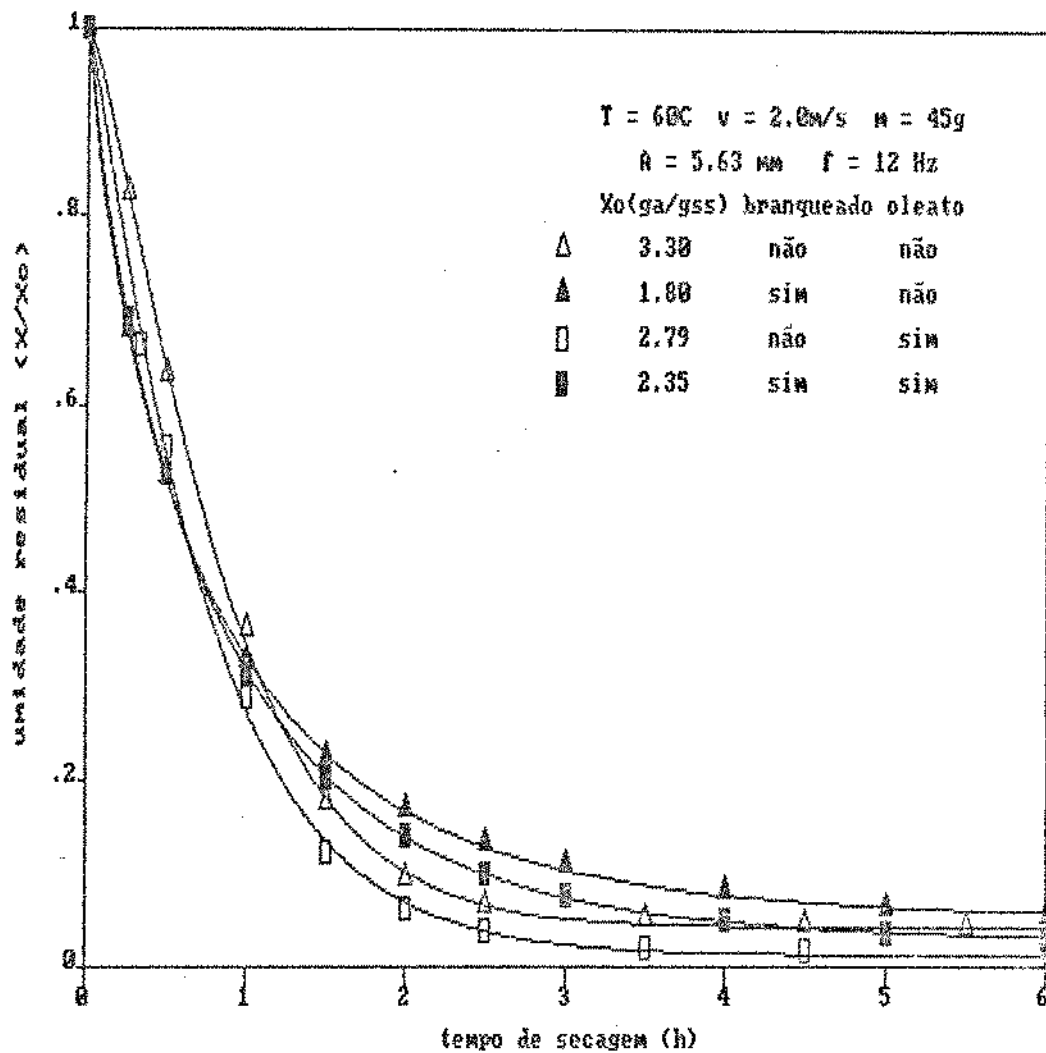


Figura IV.13 Efeito do branqueamento e da imersão em oleato de etila sobre a taxa de secagem de grãos de milho normal.

#### IV.5 - EFEITO DO GRAU DE MATURAÇÃO

Nos ensaios de secagem foram utilizados milho Nutrimaiz e normal na faixa de maturação ótima, isto é, no ponto ótimo para consumo. Segundo muitos pesquisadores, o teor de umidade é um bom índice do grau de maturação do milho doce.

O milho Nutrimaiz apresenta um período de colheita mais prolongado como milho verde, por isso, pequenas variações no teor de umidade não significa que o milho tenha passado do ponto ótimo, quando o milho apresenta maior doçura a maciez, com consistência e sabor mais desejáveis. O mesmo não ocorre com o milho normal, onde o processo de maturação é mais rápido. Para o milho normal foram considerados três grupos de maturação, separados de acordo com a coloração dos grãos branqueados: imaturo (umidade acima de 77% b.u.) onde os grãos tem uma coloração quase branca, no ponto ótimo (umidade cerca de 72% b.u.) com grãos de uma tonalidade amarela clara e acima desse ponto (umidade abaixo de 66% b.u.) onde predomina a cor laranja.

Com o milho Nutrimaiz, as variações em maturação não ficaram bem definidas, apesar do cuidado de se colher o milho antes do ponto ótimo para consumo. As umidades iniciais variaram de 70,5 até 74,5% (milho mais imaturo). Para verificar o efeito dos diferentes graus de maturação sobre a taxa de secagem, foram feitos ensaios com milho Nutrimaiz e normal em monocamada ( $v = 2,0$  m/s), mantendo-se a vibração ( $A = 5,63$  mm,  $f = 12$  Hz). Foram utilizadas 120 grãos de milho Nutrimaiz ( $m \sim 50,75$  g) com ar a  $60^{\circ}\text{C}$ . As condições de secagem de milho normal foram bastante

variadas, com ar a 40, 50 e 65°C, onde se utilizaram de 160 a 220 grãos (m ~ 43,31 g), cujos teores variaram de 62,6 a 77,7% (b.u.) nos três graus de maturação. A Figura IV.14 apresenta os resultados para Nutrimaiz e a Figura IV.15 para o normal, a temperatura de 65°C. Para as outras temperaturas, os resultados são semelhantes.

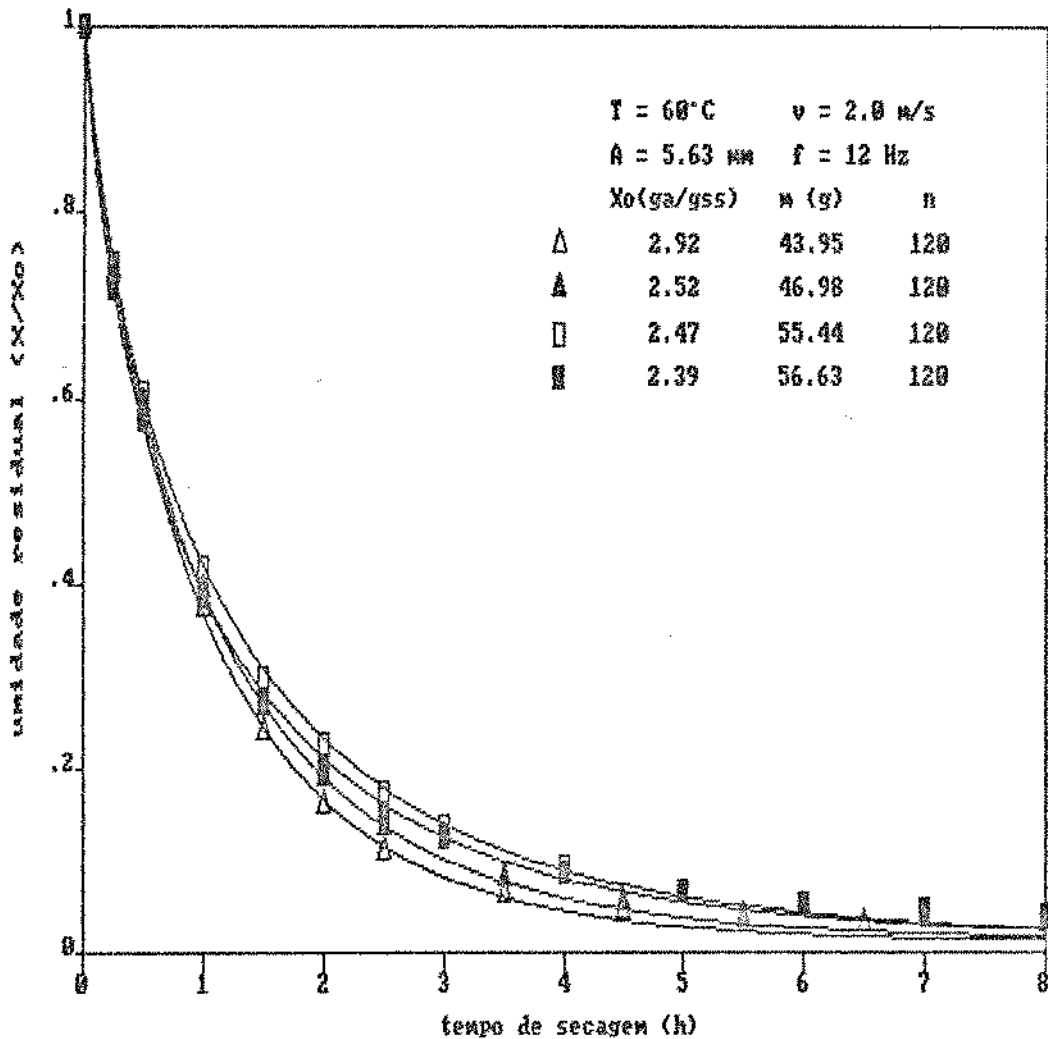


Figura IV.14 Efeito do grau de maturação (medida pelo teor de umidade inicial) sobre a taxa de secagem de grãos de milho Nutrimaiz.

A Figura IV.14 mostra que, apesar das dificuldades de se definir visualmente alterações no grau de maturação, ocorrem pequenas variações na taxa de secagem e o milho mais imaturo tende a secar mais depressa.

As diferenças de maturação tiveram maior influência na secagem de milho normal. A Figura IV.15 indica que quanto menor o estágio de maturação mais rápida é a secagem. Esse fato pode ser

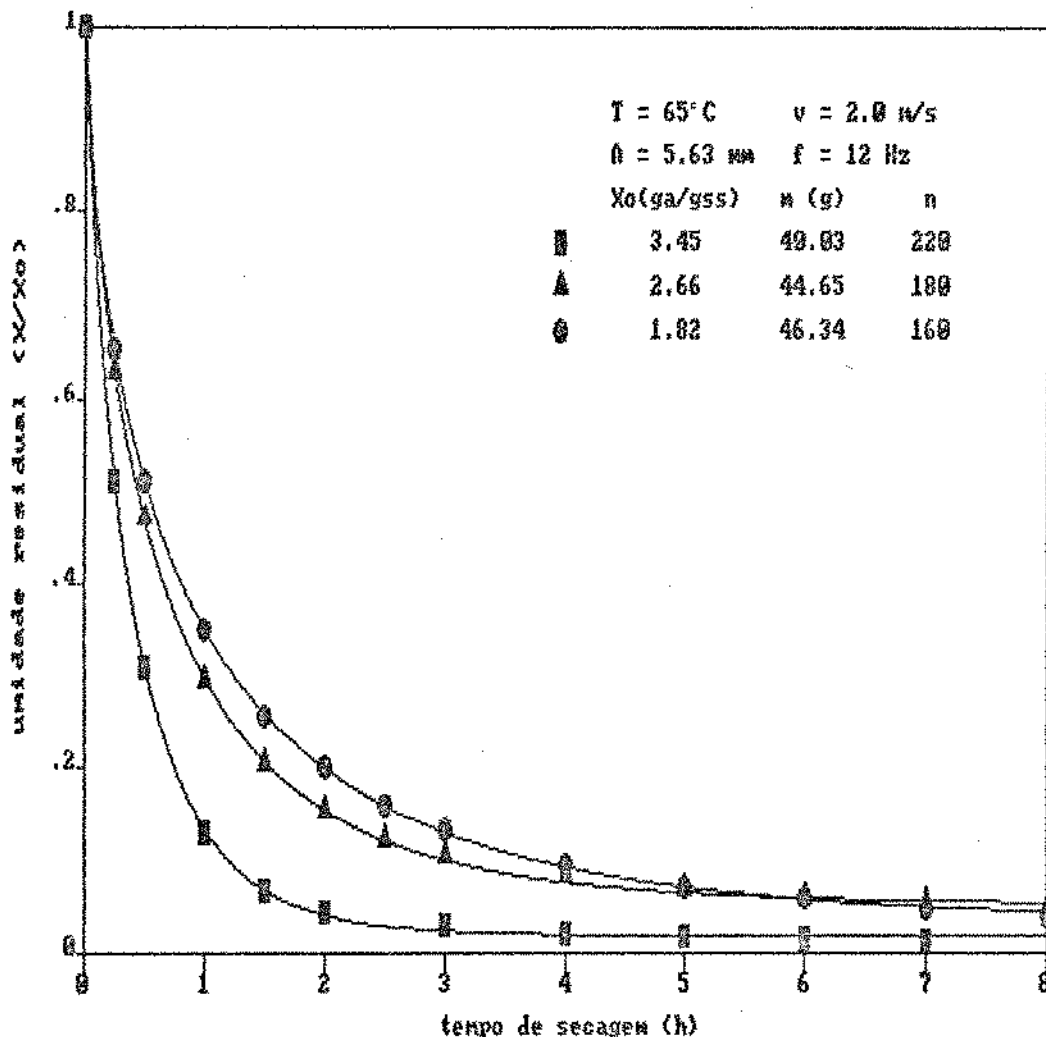


Figura IV.15 Efeito do grau de maturação (medida pelo teor de umidade inicial) sobre a taxa de secagem de grãos de milho normal.

atribuído a maior disponibilidade de água livre, pois com o decorrer do amadurecimento do milho, a composição do milho vai-se alterando, aumentando o teor de amido e diminuindo a água livre.

#### IV.6 - MODELOS MATEMATICOS

Na Figura IV.16 estão rerepresentadas, em escala semi-logarítmica as curvas da Figura IV.8, obtidas na secagem de milho Nutrimaiz. O adimensional de umidade contempla agora apenas a umidade livre, pois subtraiu-se o valor da umidade de equilíbrio. Esta última foi obtida a partir da isoterma de GAB (ver Capítulo V), levantada a 21,5°C e calculada com as condições de umidade relativa do ar aquecido.

Resultados semelhantes foram obtidos para o milho normal. Todas as curvas tendem a serem convexas, sem aproximação à reta assintótica, conforme estabelece o modelo difusional, com difusividade constante (Equação II.1). Os pontos das curvas nem mesmo manifestam uma tendência para definir duas retas, como ocorre na secagem de muitos vegetais cortados (FINZER, 1984). Essas observações implicam que o comportamento da secagem de milho verde é regido por uma complexa interação entre a permeabilidade da cutícula e a difusividade da água no endosperma e que estes parâmetros devem mudar com o teor de umidade. Curvas com formas semelhantes, mas com concavidades menos acentuadas, foram obtidas na secagem de cereais com teores iniciais de umidade mais baixos, inclusive com milho no estágio seco. Nestes casos, o cereal não sofria grandes transformações de forma e volume, como observado na secagem de milho no estágio de milho verde, e que também podem ser responsáveis pelos desvios observados.

Devido a esse comportamento, tentativas para correlacionar os resultados pela equação de difusão não lograram êxito.

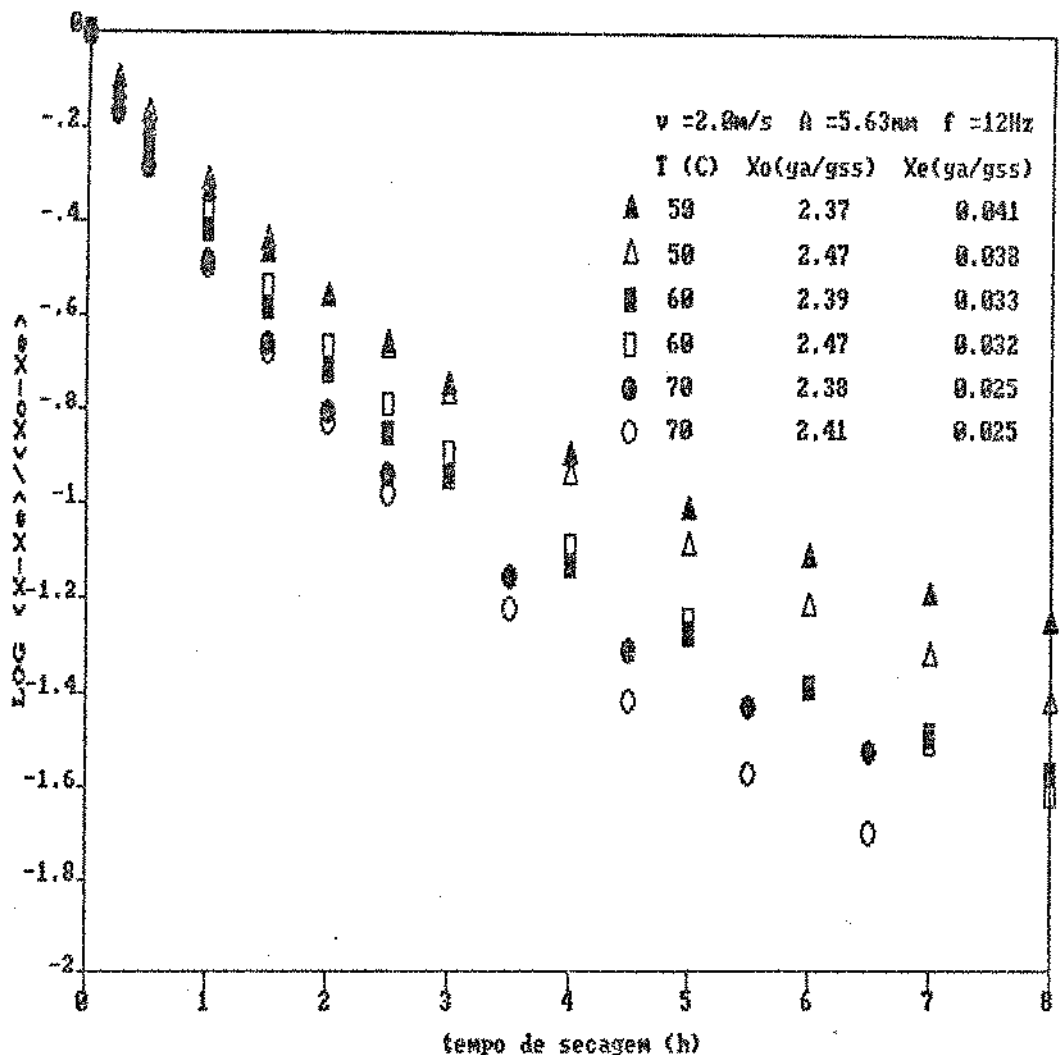


Figura IV.16 Curvas de secagem de milho Nutrimaiz (escala semilogaritmica a diferentes temperaturas. (Ensaio repetidos)

A equação de Page (Equação II.5) foi então testada, utilizando-se a regressão não-linear, presente no pacote estatístico SAS (1985) para a estimativa dos parâmetros  $k$  e  $N$ . A umidade relativa do ar de secagem a 50, 60 e 70°C foi obtida a partir da carta psicrométrica de Campinas e depois foi calculado o valor do teor de umidade de equilíbrio,  $X_e$ , a partir da equação de



GAB, estimada a 21,5°C. Um ajuste mais perfeito foi obtido utilizando o conceito de teor de umidade de equilíbrio dinâmico,  $X_{de}$ , conforme recomendado por ALLEN (1960). Neste caso, troca-se  $X_e$  por  $X_{de}$  na equação e estimam-se três parâmetros:  $X_{de}$ ,  $k$  e  $N$ .

As curvas das Figuras já apresentadas neste Capítulo, ou foram ajustadas pela equação de Page ou, então, foram simplesmente ligadas ponto a ponto de forma suave. Pode-se observar pela Figura IV.17 que com a utilização do teor de umidade de equilíbrio

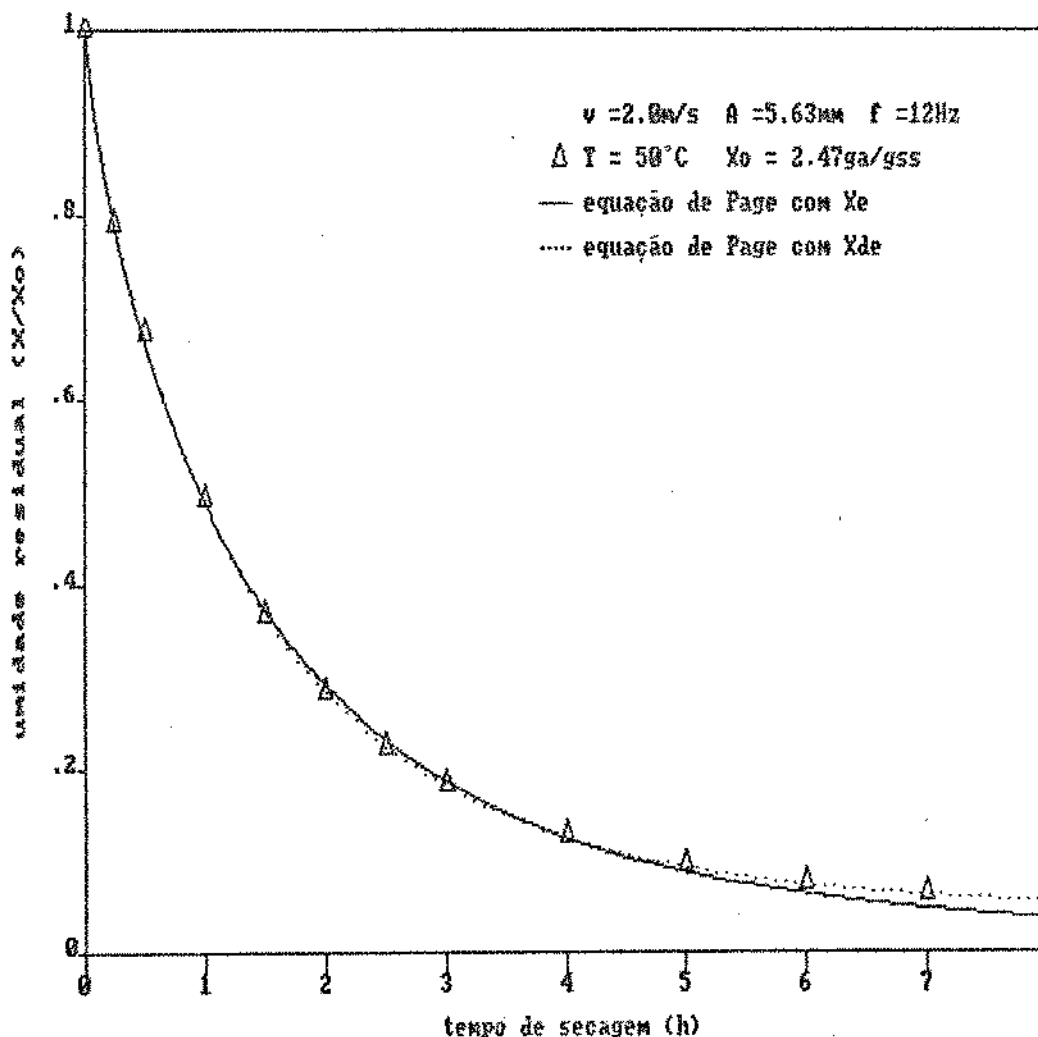


Figura IV.17 Curva de secagem de milho Nutrimaiz a 50°C ajustada com equação de Page com  $X_e$  e  $X_{de}$ .

dinâmico, as curvas obtidas apresentaram melhor ajuste do que aquelas traçadas com teor de umidade de equilíbrio estático. A partir da metade do tempo total de secagem (4 h), a curva da equação de Page, usando o teor de equilíbrio estático, vai-se afastando gradualmente dos pontos experimentais. Resultado semelhante foi obtido a outras temperaturas: 60 e 70°C.

Os parâmetros da equação de Page, obtidos pela regressão não-linear, e seus respectivos desvios padrões, assim como a soma dos quadrados dos desvios, estão apresentados nas Tabelas IV.3 e IV.5 para o milho Nutrimaiz e normal, e nas Tabelas IV.4 e IV.6, onde se utilizou o conceito de umidade de equilíbrio dinâmico.

Observando-se as duas Tabelas, verifica-se que para o milho Nutrimaiz, os valores de teor de umidade de equilíbrio dinâmico,  $X_{de}$ , foram sensivelmente superiores que os valores de teor de umidade de equilíbrio estático. O mesmo ocorreu para o milho normal a 70°C e para as outras temperaturas houve uma diminuição, surgindo inclusive um valor negativo. Os valores de  $k$  foram funções de temperatura e aumentaram proporcionalmente com o aumento da mesma. Já os valores de  $N$  (Tabelas IV.3 e IV.4 para o milho Nutrimaiz e Tabelas IV.5 e IV.6 para o normal) aumentaram proporcionalmente ao teor de umidade inicial. Estes resultados foram, em parte, concordantes com a literatura. Para uma confirmação desta tendência, seria necessário realizar experimentos complementares com uma faixa maior de teor de umidade inicial e também controlando e variando a umidade relativa do ar.

Tabela IV.3 - Parâmetros da equação de Page e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ), assim como a soma dos quadrados dos desvios (S), obtidos por regressão não-linear para o milho Nutrimaiz.

T <sup>a</sup>	X <sub>e</sub> <sup>b</sup>	k	$\sigma k$	N	$\sigma N$	S
50	0,041	0,790	0,012	0,686	0,014	0,0090
	0,038	0,731	0,010	0,704	0,014	0,0064
60	0,033	0,958	0,013	0,745	0,016	0,0071
	0,032	0,881	0,009	0,767	0,011	0,0040
70	0,025	1,099	0,013	0,724	0,015	0,0046
	0,025	1,115	0,010	0,765	0,012	0,0026

a) °C, b) obtido pela equação de GAB, ga/gss

Tabela IV.4 - Parâmetros da equação de Page e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ), bem como a soma dos quadrados dos desvios (S), obtidos por regressão não-linear, para o milho Nutrimaiz, usando o conceito de X<sub>de</sub>.

T <sup>a</sup>	X <sub>de</sub> <sup>b</sup>	$\sigma x$	k	$\sigma k$	N	$\sigma N$	S
50	0,126	0,006	0,843	0,005	0,748	0,006	0,0006
	0,106	0,007	0,766	0,006	0,843	0,008	0,0008
60	0,092	0,005	1,013	0,006	0,795	0,007	0,0005
	0,080	0,004	0,916	0,004	0,804	0,005	0,0003
70	0,082	0,005	1,168	0,008	0,770	0,006	0,0003
	0,064	0,003	1,163	0,004	0,798	0,004	0,0001

a) °C, b) obtido por regressão não-linear, ga/gss

Tabela IV.5 - Parâmetros da equação de Page e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ), bem como a soma dos quadrados dos desvios (S), obtidas por regressão não-linear para o milho normal.

T <sup>a</sup>	X <sub>e</sub> <sup>b</sup>	k	$\sigma k$	N	$\sigma N$	S
50	0,030	1,099	0,012	0,742	0,013	0,0080
60	0,021	1,403	0,010	0,739	0,009	0,0021
70	0,011	1,499	0,021	0,699	0,017	0,0073

a) °C, b) obtido pela equação de GAB, ga/gss

Tabela IV.6 - Parâmetros da equação de Page e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ), bem como a soma dos quadrados dos desvios (S), obtidas por regressão não-linear para o milho normal, usando o conceito de X<sub>de</sub>.

T <sup>a</sup>	X <sub>de</sub> <sup>b</sup>	$\sigma x$	k	$\sigma k$	N	$\sigma N$	S
50	-0,013	0,012	1,060	0,013	0,715	0,011	0,0025
60	0,010	0,007	1,384	0,015	0,730	0,010	0,0017
70	0,052	0,008	1,582	0,020	0,737	0,012	0,0019

a) °C, b) obtido por regressão não-linear, ga/gss

Outro modelo testado foi o modelo de duas resistências de BRUNELLO *et al.* (1976). Os valores de K foram obtidos graficamente, pela inclinação das tangentes das curvas de secagem em t=0.

A Figura IV.18 apresenta os dados para o milho Nutrimaiz e a Figura IV.19 para o milho normal. Pode-se observar que os resultados obtidos seguem o modelo proposto, e que é possível, com apenas uma equação, descrever as curvas de secagem a diferentes temperaturas.

Para a comprovação e utilização desse modelo e de acordo com as premissas de Brunello & Nascimento (1979), a variável K deve ser correlacionada com as Equações II.8 ou II.9. Então,

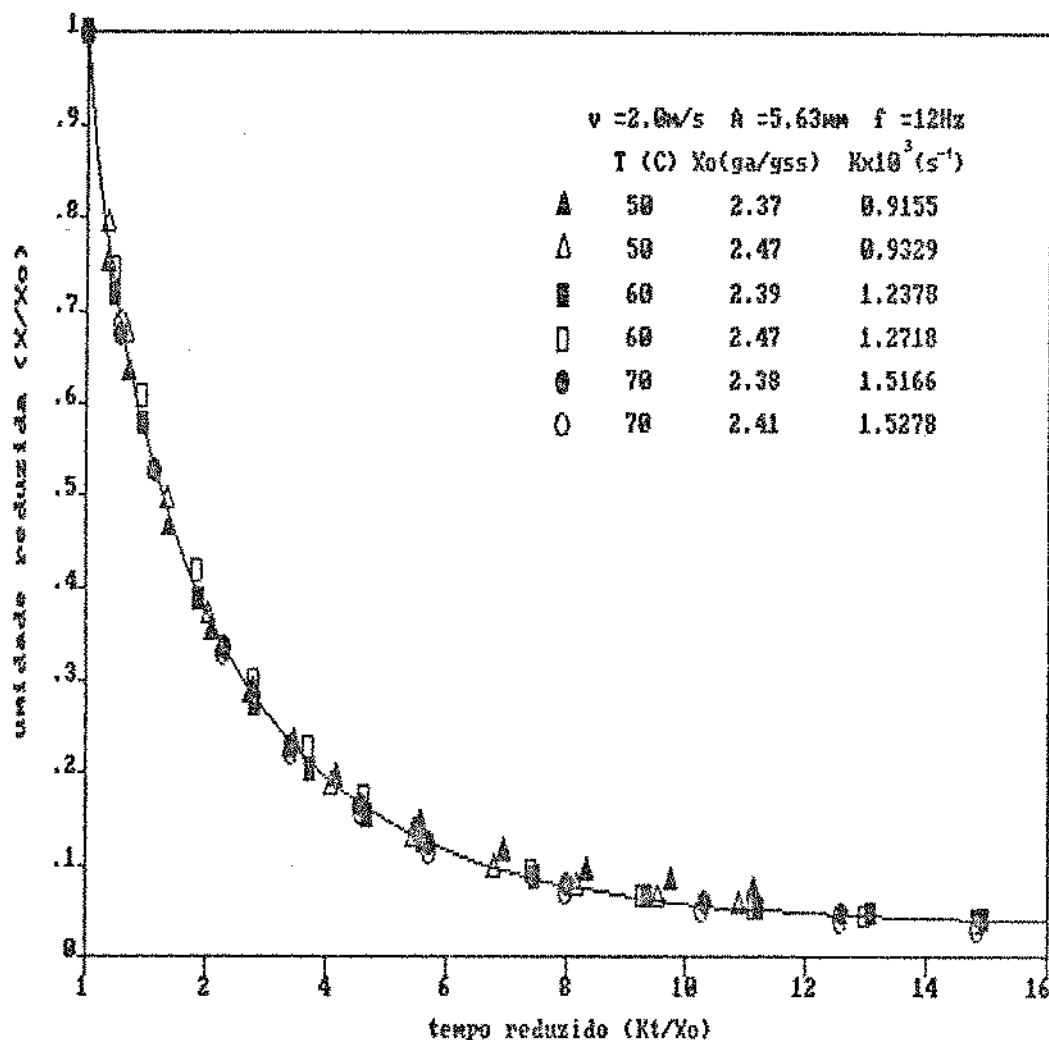


Figura IV.18 Correlação geral dos dados para secagem de grãos de milho Nutrimaiz.

graficando-se  $1/K$  contra  $1/(P_{re} - P_r)$  ou  $K$  contra  $(P_v - P_r)$ , obtém-se uma reta. Assim, conhecendo-se as temperaturas de bulbo úmido e bulbo seco para outras condições de secagem, calculam-se as pressões de vapor ( $P_{re}$ ,  $P_v$ ,  $P_r$ ). Entrando nos gráficos, obtém-se o valor de  $K$ . Com esse valor e mais o teor de umidade inicial e o de equilíbrio, se necessário, as curvas de secagem podem ser calculadas a partir da correlação geral, e delas obter o tempo de secagem.

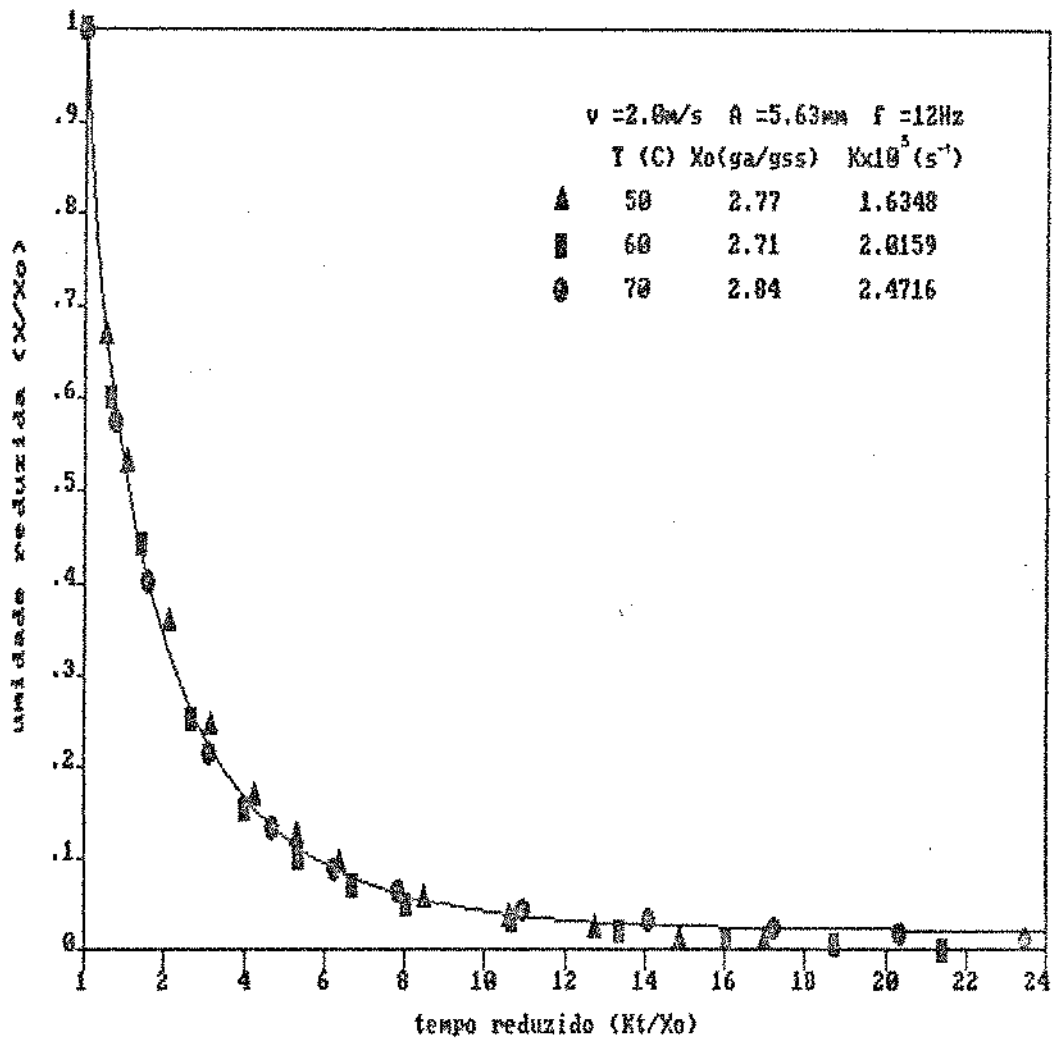


Figura IV.19 Correlação geral dos dados para a secagem de grãos de milho normal.

Neste trabalho, foi escolhida a Equação (II.8) para correlacionar o parâmetro K com as pressões de vapor. A Figura IV.20 apresenta o gráfico de  $1/K$  contra  $1/(P_{rs} - P_r)$  para o milho Nutrimaiz e o milho normal.

Para correlacionar os dados de secagem em sua forma reduzida, aplicou-se a equação de Page. Novamente foi realizado a regressão não-linear e o valor de  $X_e$  escolhido foi a média aritmética de todos os valores de cada ensaio. A Tabela IV.7

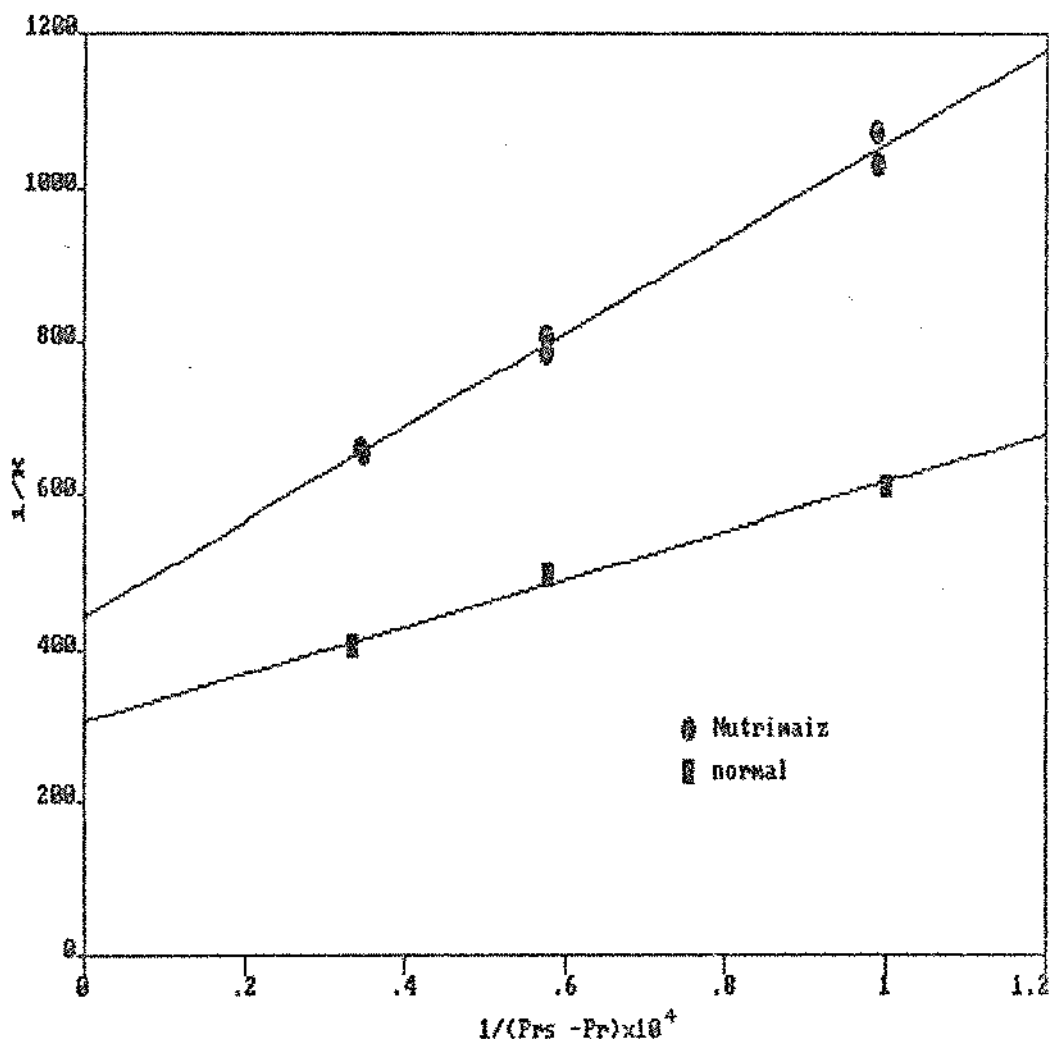


Gráfico IV.20 Gráfico de  $1/K$  contra  $1/(P_{rs} - P_r)$  para o milho Nutrimaiz e normal.

apresenta os parâmetros da equação aplicada e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ), além da soma dos quadrados dos desvios (S), para o milho Nutrimaiz e normal, respectivamente. Pode-se observar que a equação descreveu bem as curvas de secagem. Isso pode ser verificado pelas curvas traçadas nas duas Figuras (IV.18 e IV.19), bem como pelo valor da soma dos quadrados dos desvios que foi baixo.

Tabela IV.7 - Parâmetros da equação de Page (correlação geral), seus desvios padrões ( $\sigma$ ) e a soma dos quadrados dos desvios (S), obtidos por regressão não-linear para os milhos Nutrimaiz e normal.

milho	$X_e^a$	k	$\sigma k$	N	$\sigma N$	S
Nutrimaiz	0,033	0,603	0,008	0,781	0,007	0,0074
normal	0,021	0,662	0,010	0,759	0,013	0,0053

a) ga/gss

A conclusão geral é a de que o modelo de duas resistências de BRUNELLO *et al.* (1976) pode ser usado, com sucesso, para descrever a secagem de milho Nutrimaiz e normal.



IV.7 - ANÁLISE DE COR PARA O MILHO NUTRIMAIZ NO ESTÁDIO DE MILHO VERDE, ARMAZENADO A 21,5°C.

A Figura IV.21 reapresenta a curva de secagem a 60°C, do milho Nutrimaiz da Figura IV.8, tendo na ordenada apenas o teor de umidade  $X$ . Nas condições do ensaio, o teor de umidade de equilíbrio foi  $X_{eq} = 0,033$  g água/g de sólido seco.

A curva indica claramente que o tempo necessário para

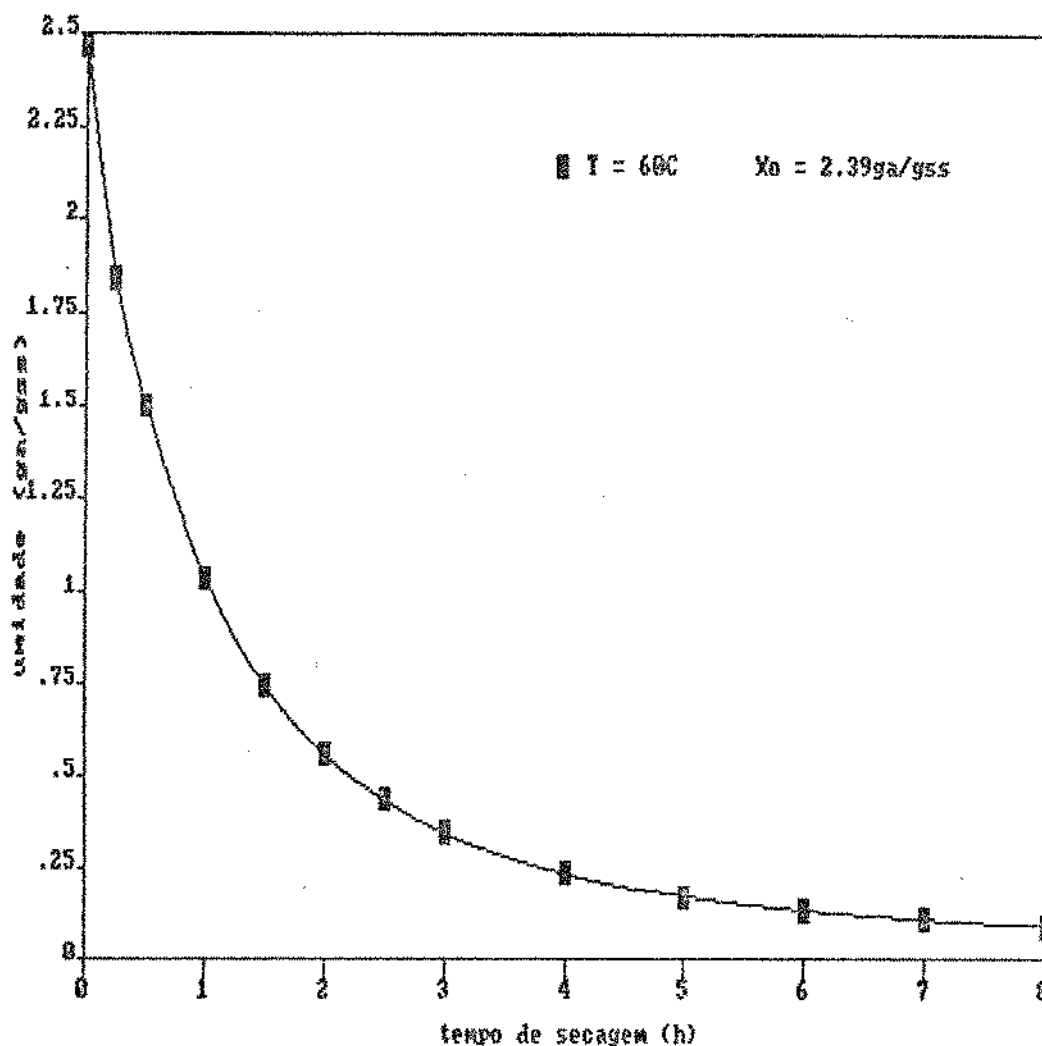


Figura IV.21 Curva de secagem de grãos de milho Nutrimaiz desidratado com ar a 60°C.

baixar a umidade do produto de 2,47 até 0,09 é de 8 horas. O tempo adicional para baixar a umidade até 0,05 é desta mesma ordem de grandeza. Esta tendência sempre é observada na secagem de vegetais, contendo alto teor de sólidos solúveis. Isto representa considerável participação no custo do uso do equipamento, além de um risco ao alimento devido ao binômio tempo-temperatura. Nestes casos, a secagem final é realizada em silos secadores com ar seco a temperaturas mais amenas.

Não se encontrou na literatura referência a teor de umidade ótima para o armazenamento de milho doce. Segundo teorias e alguns resultados experimentais (SALWIN, 1951), essa umidade se colocaria em torno da umidade da monocamada de BET e, conforme o levantamento exposto no Capítulo V, poderia variar de 0,035 a 0,043. Esse valor é muito menor do que a umidade de referência para o armazenamento de milho normal no estádio seco (10 %).

A fim de verificar qual a umidade que representa um melhor compromisso entre menor tempo final de secagem e condições de armazenamento prolongado, foram feitos ensaios com o milho desidratado até diferentes teores de umidade, e embalado em potes hermeticamente fechados e guardados a temperaturas de 21,5°C. A perda da qualidade do milho foi acompanhada pelo desenvolvimento de cor lido por espectrofotômetro.

Os valores dos parâmetros registrados, que são L (luminosidade), a (vermelho) e b (amarelo), são apresentados na forma de gráficos, para uma melhor visualização. As Figuras IV.22, IV.23 e IV.24, mostram os valores dos parâmetros L, a e b versus o tempo (em meses), respectivamente, para o milho Nutrimaiz no

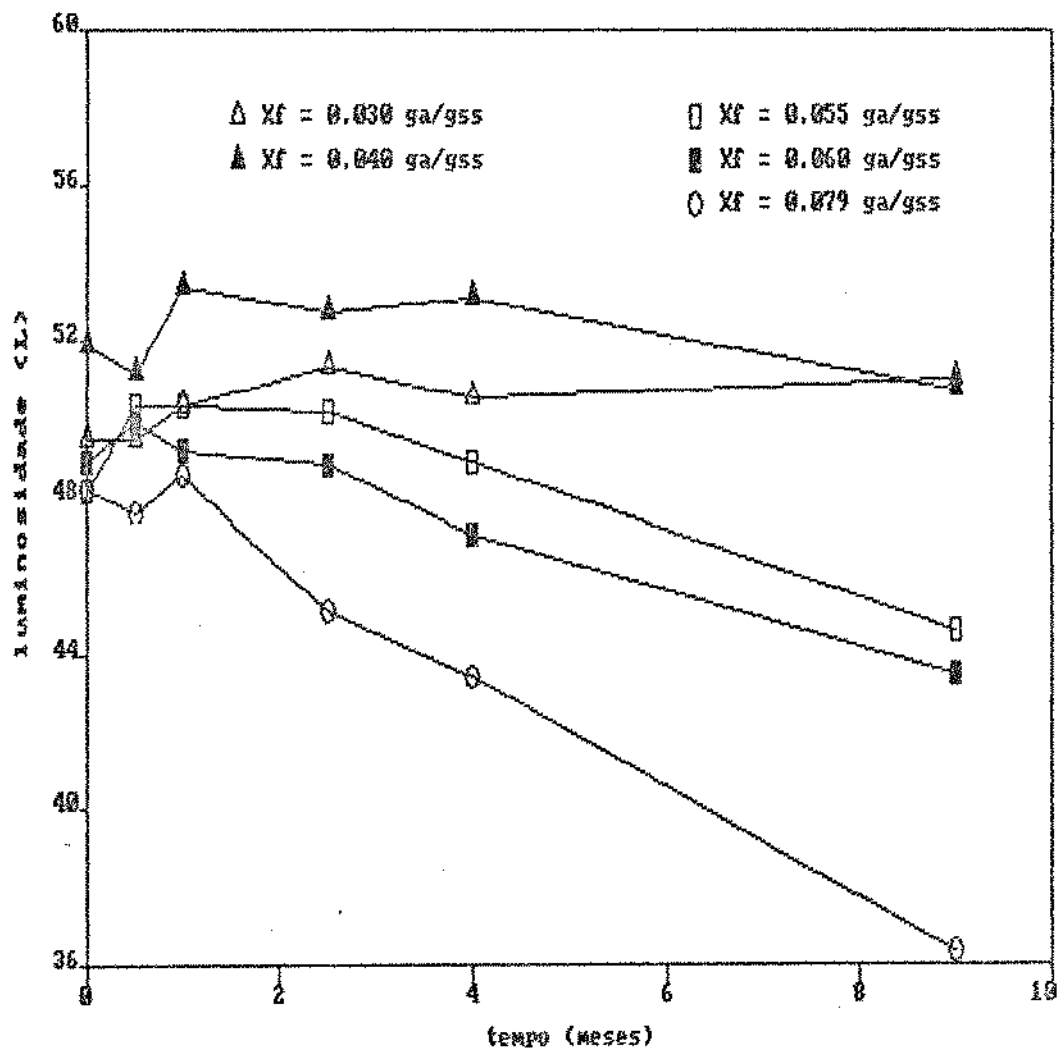


Figura IV.22 Gráfico do parâmetro L (luminosidade) contra o tempo de armazenamento ( $T = 21,5^{\circ}\text{C}$ ) para o milho Nutrimaiz, estocado a diferentes níveis de umidade.

estádio de milho verde, armazenado a diferentes níveis de umidade (0,030; 0,040; 0,055; 0,060; 0,097 ga/gss), a  $21,5^{\circ}\text{C}$ .

Todas as curvas tendem a apresentar um comportamento atípico nos primeiros meses de armazenamento, com máximos mínimos e cruzamentos. Após três meses, entretanto, ocorre uma definição em três grupos:

i. o material com alta umidade (0,097 ga/gss) é marcadamente o de menor luminosidade (mais escuro), o mais avermelhado e aquele que mais perdeu a cor amarela.

ii. o material com 0,055 e 0,060 ga/gss de umidade acompanha as tendências do milho mais úmido, mas em menor escala.

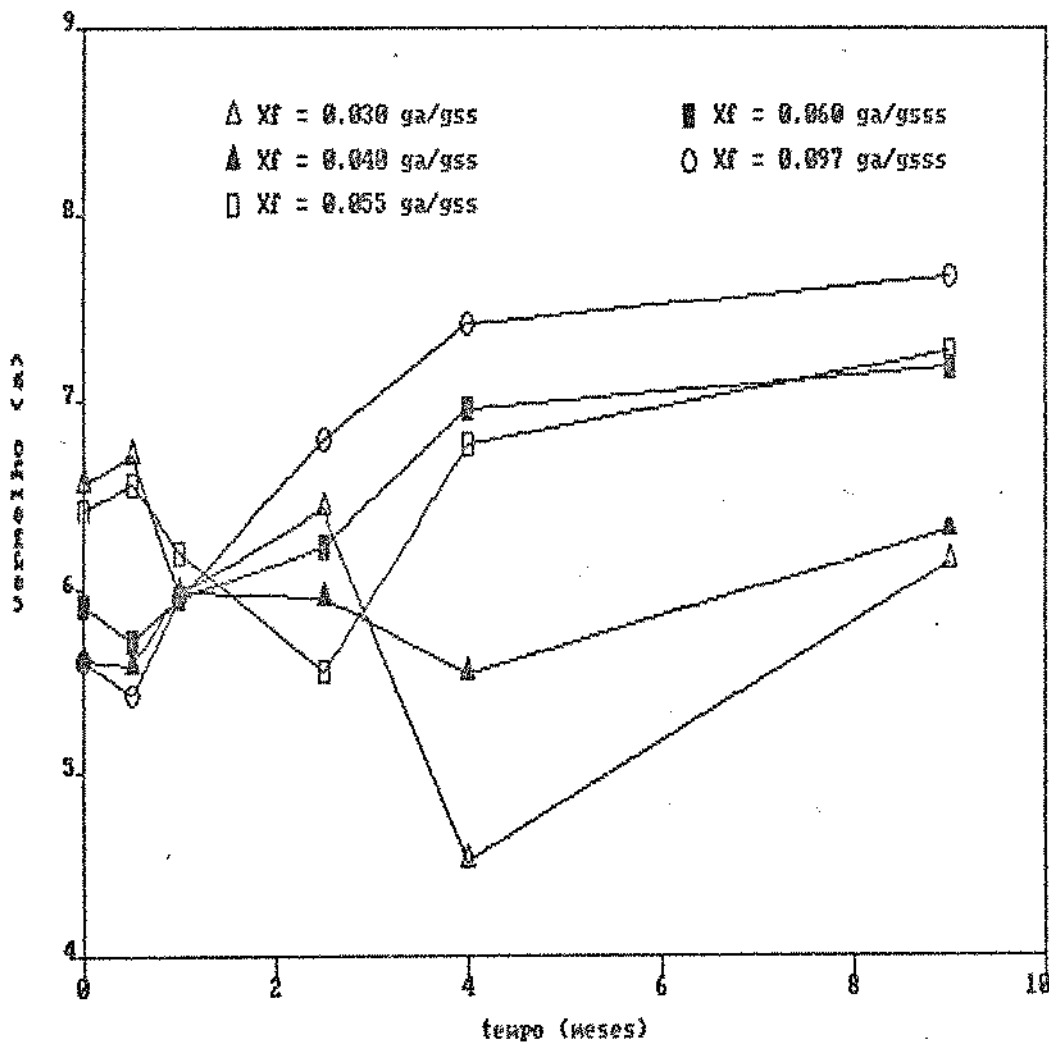


Figura IV.23 Gráfico do parâmetro a (vermelho) contra o tempo de armazenamento ( $T = 21,5^{\circ}\text{C}$ ) para o milho Nutrimaiz, estocado a diferentes níveis de umidade.

iii. o milho com 0,030 e 0,040 ga/gss de umidade, praticamente mantem seus indices durante todo o período de armazenamento. O comportamento das duas curvas indica que não se pode distinguir entre o milho com 3 ou 4% de umidade.

Infelizmente, o comportamento dos parâmetros no início do armazenamento dificultou a elaboração de um modelo cinético

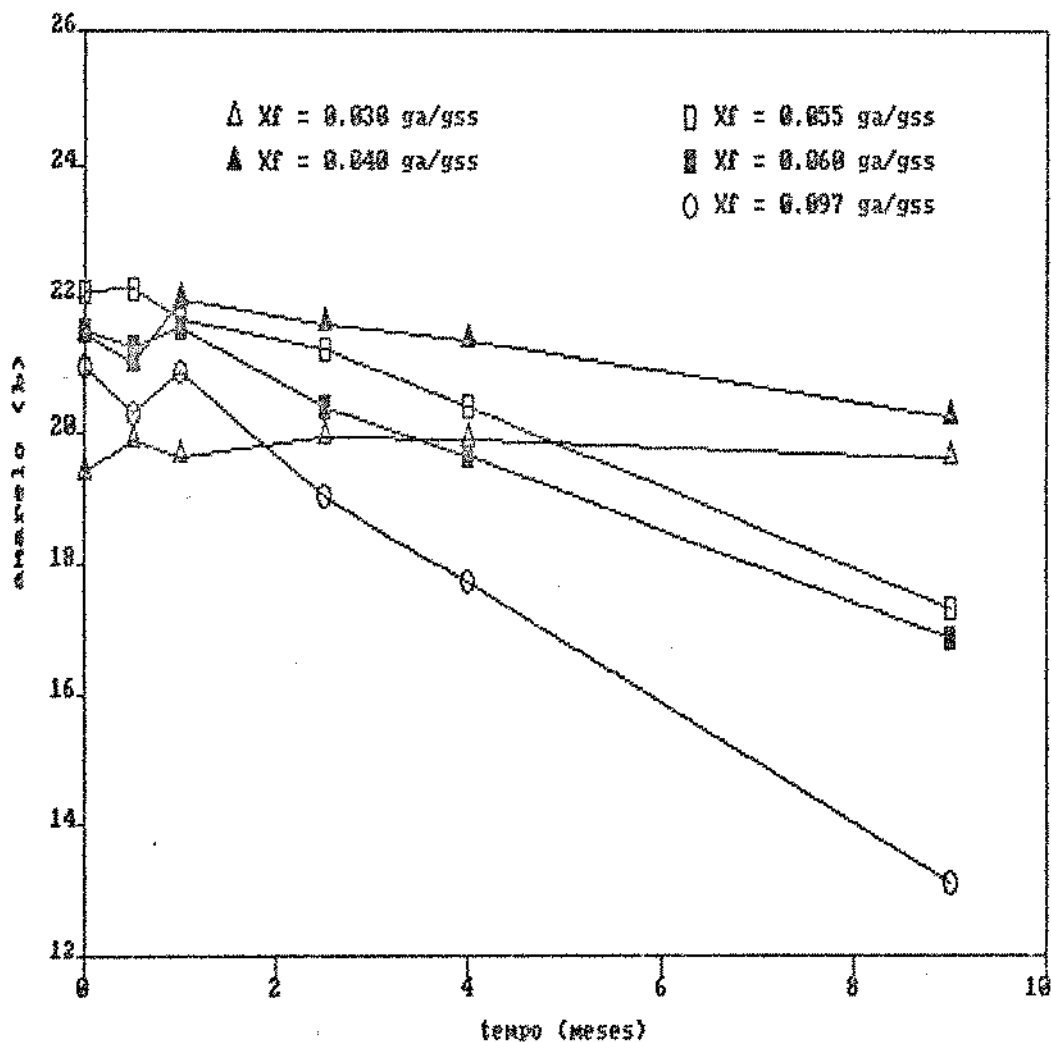


Figura IV.24 Gráfico do parâmetro b (amarelo) contra o tempo de armazenamento ( $T = 21,5^{\circ}\text{C}$ ) para o milho Nutrimaiz, estocado a diferentes níveis de umidade.

para representar a deterioração do milho. As variações inclusive tendem a ser lineares e não exponenciais, como no simples modelo de primeira ordem (SILVA, 1985).

No entanto, subjetivamente, através de comparações visuais durante o período em análise, pode-se adiantar que a perda em luminosidade ou a perda de amarelo, seriam parâmetros mais compatíveis para quantificar limites de aceitação. No caso da luminosidade, para o milho em estudo e como parâmetro de avaliação, propõe-se um valor de 48 para esse limite.

A Figura IV.25 vem confirmar esse resultado. Ela apresenta uma fotografia tirada no décimo mês de armazenamento, mostrando claramente que à medida que se eleva o teor de umidade,

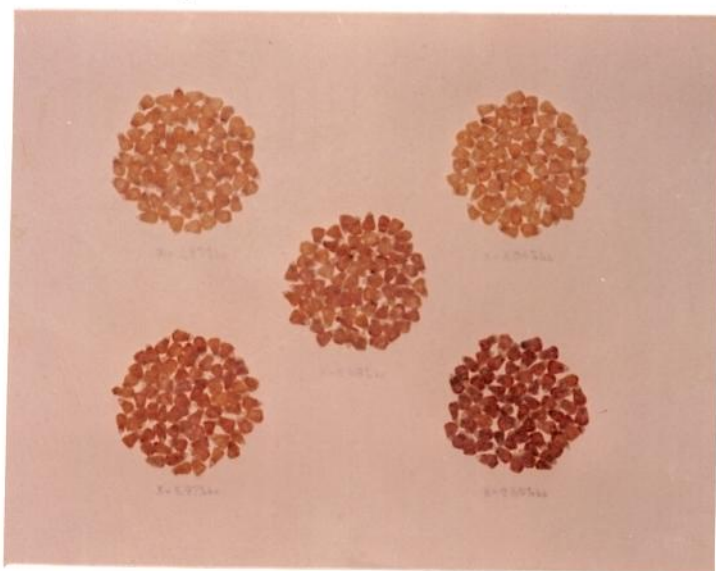


Figura IV.25 Fotografia tirada no décimo mês de armazenamento de milho Nutrimaiz estocado a  $21,5^{\circ}\text{C}$ , com diferentes teores de umidade: 0,030; 0,040; 0,055; 0,060 e 0,097 g água/g sólido seco.

maior a reação de escurecimento, e que as umidades de 0,030 e 0,040 ga/gss apresentam praticamente a mesma aparência na cor.

A Figura indica ainda que o material com 9% de umidade tem uma aparência inaceitável e que os produtos com teor de umidade acima de 5% também devem ser rejeitados.

Este estudo indica, portanto, que em termos de deterioração de cor, é necessário desidratar o milho Nutrimaiz verde a valores de umidade inferiores a 5%. É preciso complementar e confirmar esta investigação com ensaios mais completos como os utilizados por REYNA *et al.* (1984), para definir a melhor umidade para o armazenamento, em termos de preservação de nutrientes.

## CAPÍTULO V - ATIVIDADE DE ÁGUA DE MILHO VERDE

### V.1 - INTRODUÇÃO

Estudos experimentais e teóricos sobre a importância da atividade de água associada aos alimentos têm sido feitos há décadas com o objetivo de entender e interpretar seu comportamento. Tal esforço tem sido repleto de dificuldades e incertezas devido ao fato de os alimentos serem uma mistura heterogênea de materiais orgânicos e inorgânicos solúveis. Hoje é geralmente aceito que a atividade de água está mais proximamente relacionada com as propriedades químicas, físicas e biológicas dos alimentos e de outros produtos naturais do que o teor total de água. Mudanças específicas em cor, aroma, sabor, textura, estabilidade e aceitabilidade de produtos alimentícios naturais ou processados têm sido associadas a faixas de atividade de água relativamente estreitas. A atividade de água pode ter efeitos diretos sobre várias reações químicas (LABUZA, 1980), reações enzimáticas (SCHWIMMER, 1980a, 1980b) e a proliferação de microorganismos (TROLLER & CHRISTIAN, 1978; TROLLER, 1980).

Para compreender as relações envolvidas no equilíbrio água-alimento, pode-se considerar o alimento como um sistema em equilíbrio termodinâmico com a sua vizinhança, a temperatura e umidade relativa constantes. No equilíbrio, o potencial químico da água no alimento deve ser igual ao potencial químico de vapor de água em torno dele.

Após transformações e idealizações, chega-se:



$$a_v = (P_v / P^{\circ})_T \quad (V.1)$$

Então, a atividade de água pode ser descrita como a razão da pressão de vapor de água no alimento ( $P_v$ ) dividida pela pressão de vapor de água pura ( $P^{\circ}$ ) à mesma temperatura. A temperatura constante, esta razão também expressa a umidade relativa de um gás em equilíbrio com a substância (LONCIN *et al.*, 1968), ou seja,

$$a_v = \text{URE} / 100 \quad (V.2)$$

onde: URE = umidade relativa de equilíbrio, %

A atividade de água, como uma medida do meio molecular aquoso que envolve as espécies reativas, tem sido reconhecida como uma propriedade termodinâmica fundamental dos alimentos e outros produtos naturais (LABUZA, 1968; ROCKLAND & NISHI, 1980).

## V.2 - ISOTERMA DE SORÇÃO

A isoterma de sorção de um produto alimentício é melhor descrita como um gráfico da quantidade de água adsorvida como uma função da umidade relativa ou da atividade de vapor que envolve o material a uma determinada temperatura (LABUZA, 1968).

Em geral, a umidade de equilíbrio de um alimento pode ser descrita por curvas como a mostrada na Figura V.1. Como se pode observar, 80-90% da água total presente na maioria dos alimentos naturais exerce uma pressão de vapor próxima a da água pura (isto é,  $a_v \sim 1,0$ ). A estas altas atividades, a deterioração do alimento pode ser causada por processos químicos, enzimáticos e microbiológicos. Eliminando-se esta água, resulta em um alimento com um teor de umidade em torno de 50% e, a partir de então, observa-se uma rápida queda na atividade de água devido a vários fatores físicos e químicos. Se esta parte da curva for expandida, como mostra a Figura V.2, resulta em uma isoterma típica para a maioria dos produtos alimentícios (LABUZA, 1968; LABUZA et al., 1970).

A isoterma pode ser dividida em diversas regiões dependendo do estado da água presente. Pela Figura V.2, tem-se que:

i. a região A corresponde a adsorção de até uma monocamada de água;

ii. na região B ocorre a adsorção de camadas adicionais sobre esta monocamada;

iii. na região C ocorre a condensação da água nos poros do alimento, seguido pela dissolução de material solúvel presente.

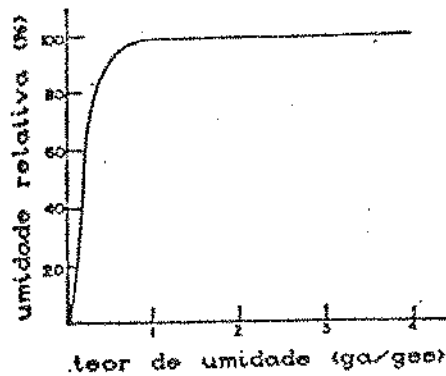


Figura V.1 Relação umidade relativa e teor de umidade para alimentos

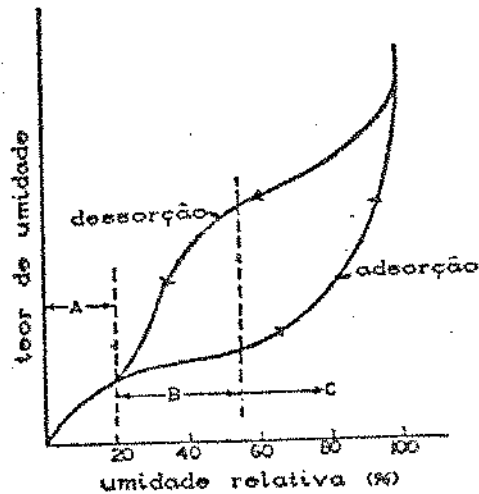


Figura V.2 Isoterma de sorção geral

Não existe uma umidade relativa definitiva que separe uma região da outra, o que acarretará na impossibilidade de obter-se um único modelo matemático para descrever toda isoterma.

Pode-se afirmar, contudo, que os alimentos desidratados e liofilizados se encontram na porção mais baixa da curva,

incluindo as regiões de monocamada e multicamada. Os alimentos de teor de água intermediário possuem 20-40% de umidade, tendo um valor de atividade de água acima de 0,5.

É muito comum haver diferenças entre as isotermas de adsorção e de dessorção para um mesmo produto, em condições idênticas de determinação, sendo este fenômeno conhecido como histerese (TEIXEIRA NETO, 1987). O fenômeno está representado esquematicamente na Figura V.2. Muitas teorias a respeito da origem da histerese podem ser encontradas na literatura. (FLOOD, 1967, apud RIZVI & BENADO, 1984; KAPSALIS, 1981).

A técnica mais comum para o levantamento experimental da curva de sorção mede o teor de umidade do produto em situações de equilíbrio a diferentes umidades relativas, geralmente gravimetricamente. Neste caso, o material é colocado em diversos dessecadores, contendo soluções saturadas de sais ou ácidos ou, ainda, outras substâncias como glicerol que fornecem uma certa umidade de equilíbrio.

Vários dados e diversas revisões estão disponíveis na literatura para valores de atividade de água de soluções salinas (CROCKLAND, 1960; YOUNG, 1967; LABUZA *et al.*, 1976; GREENSPAN, 1977; ROCKLAND & NISHI, 1980). Na Tabela V.1 estão compilados os valores recentes encontrados por LABUZA *et al.* (1985), utilizando um equipamento sofisticado de medição de pressão de vapor, e, na Tabela V.2, estão apresentadas equações de regressão de  $\ln a_w$  contra  $1/T$  (K) para cada sal, obtidas usando o método dos mínimos quadrados. Esta mostra também que o efeito da temperatura sobre a atividade de água das soluções salinas não é o mesmo. Isto é devido a diferentes calores de solução que as soluções salinas

possuem, como pode ser observado pelo coeficiente angular das diferentes equações (LABUZA *et al.*, 1985).

Tabela V.1 - Valores de atividade de água de soluções salinas saturadas a diferentes temperaturas

Sais	25°C	30°C	45°C
LiCl	0,115	0,110	0,103
$K_2H_3O_2$	0,234	0,236	0,197
$MgCl_2$	0,329	0,326	0,309
$K_2CO_3$	0,443	0,437	0,429
$Mg(NO_3)_2$	0,536	0,521	0,496
$NaNO_2$	0,654	0,648	0,599
NaCl	0,765	0,748	0,727
KCl	0,846	0,841	0,786

fonte: LABUZA *et al.* (1985)

Tabela V.2 - Equações de regressão de  $\ln a_v$  contra  $1/T$

Sais	Equação de regressão	$R^2$
LiCl	$\ln a_v = 500,95 \ 1/T - 3,85$	0,976
$K_2H_3O_2$	$\ln a_v = 861,39 \ 1/T - 4,33$	0,965
$MgCl_2$	$\ln a_v = 303,35 \ 1/T - 2,13$	0,995
$K_2CO_3$	$\ln a_v = 145,0 \ 1/T - 1,3$	0,967
$Mg(NO_3)_2$	$\ln a_v = 356,6 \ 1/T - 1,82$	0,987
$NaNO_2$	$\ln a_v = 435,96 \ 1/T - 1,88$	0,974
NaCl	$\ln a_v = 228,92 \ 1/T - 1,04$	0,961
KCl	$\ln a_v = 367,58 \ 1/T - 1,39$	0,967

fonte: LABUZA *et al.* (1985)

### V.3 - CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DA ISOTERMA

Modelos físicos que permitem ajustar equações às isotermas de sorção de água em alimentos são de especial interesse em muitos aspectos da preservação de alimentos pela desidratação. Entre eles podem ser citados a predição do tempo de secagem (KING, 1968), a predição de vida de prateleira de um produto seco (KAREL *et al.*, 1971, apud CHIRIFE & IGLESIAS, 1978; LABUZA *et al.*, 1972), ou a predição das condições de equilíbrio após a mistura de produtos com várias atividades de água (SALWIN & SLAWSON, 1959).

As pesquisas para encontrar um pequeno número de equações matemáticas que descrevam completamente o fenômeno da sorção têm encontrado sucesso limitado apesar do grande esforço (CRIZVI & BENADO, 1984). Cerca de 77 equações diferentes com variado grau de validade fundamental estão disponíveis (BRUIN & LUYBEN, 1980). Entretanto, a concordância dos dados experimentais de sorção com a equação da isoterma calculada para um modelo de sorção particular não fornece uma confirmação da teoria, desde que, como já foi frequentemente observado, uma curva pode ser descrita por muitas equações diferentes (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978).

As principais razões que dificultam a obtenção de um único modelo matemático, teórico ou empírico, para descrever precisamente toda a isoterma de sorção, para diferentes tipos de alimentos, são (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978; LOMAURO *et al.*, 1985a):

- i. a depressão da atividade de água em alimentos é devido a uma combinação de fatores, cada um dos quais pode ser predominante em uma dada faixa de atividade de água;

ii. as isotermas de sorção de umidade de alimentos representam as propriedades higroscópicas integradas de muitos componentes, cujas propriedades de sorção podem mudar devido a interações físicas e/ou químicas causadas por aquecimento ou outro pré-tratamento;

iii. quando um alimento adsorve ou desorve água podem ocorrer mudanças na constituição e nas dimensões do produto.

Dentre as equações das isotermas disponíveis na literatura, a melhor conhecida é a isoterma de BET (BRUNAUER et al., 1938) (Equação V.3), a qual fornece um bom ajuste aos dados para uma grande quantidade de alimentos sobre a região de atividade de água entre 0,05 e 0,45 (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978).

$$\frac{a_v}{(1 - a_v) X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{a_v (C - 1)}{X_m C} \quad (V.3)$$

onde:  $a_v$  = atividade de água  
 $X$  = teor de umidade, geralmente base seca  
 $X_m$  = teor de umidade da monocamada  
 $C$  = constante relacionada com o calor de sorção

O conceito de monocamada molecular de umidade adsorvida, segundo BET, baseia-se em premissas simplificadas, por exemplo, que os sítios de adsorção são independentes, equivalentes e localizados e que a energia de adsorção molecular é constante. Mesmo assim, esse conceito de monocamada tem-se mostrado útil por causa da sua relação com diversos aspectos da deterioração química

e física em alimentos desidratados (SALWIN, 1959). Este último autor observou que, para quase todos os alimentos, o teor de umidade considerado como de melhor estabilidade para alimentos desidratados concordou com o valor da monocamada da teoria de adsorção de BET ( $a_v = 0,2-0,3$ ). Além disso, o cálculo da monocamada de BET é um método efetivo para estimar a quantidade de água ligada a sítios polares específicos em sistemas de alimentos desidratados (CHIRIFE & IGLESIAS, 1978).

Uma outra equação de isoterma foi introduzida por VAN DEN BERG & BRUIN (1981), denominada equação de GAB (Guggenheim - Anderson - de Boer). É uma equação de três parâmetros com coeficientes fisicamente significativos no qual os dados se ajustam muito bem, até atividades de água de 0,90. Este modelo pode ser considerado como uma extensão do modelo de adsorção homogênea, localizada, multimolecular de BET e leva em conta as propriedades modificadas do sorbato na região de multicamada (BIZOT, 1983; VAN DEN BERG, 1984). Além disso, a partir das constantes da equação, o calor de sorção da primeira e das subsequentes camadas de água podem ser estimadas, bem como o valor da monocamada (LOMAURO *et al.*, 1985a). Esta equação pode ser escrita como:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{Cka_v}{(1 - ka_v)(1 - ka_v + Cka_v)} \quad (V.4)$$

onde:  $X_m$  = teor de umidade que corresponde a saturação de todos os sítios de adsorção primários por uma molécula de água (corresponde a monocamada na teoria de BET), ga/gss



C = constante de Guggenheim

$$C = c' \exp (H_m - H_n) / RT$$

$H_m$  = calor total de sorção da primeira camada sobre os sítios primários

$H_n$  = calor total de sorção das multicamadas (que difere do calor de condensação da água pura)

k = fator que corrige as propriedades das moléculas da multicamada com relação ao seio do líquido

$$k = k' \exp (H_l - H_n) / RT$$

$H_l$  = calor de condensação de vapor de água pura

A equação original de GAB (Equação V.4) pode ser rearranjado em um polinômio de segundo grau e torna-se, então, idêntica a equação da isoterma derivada do modelo de Hailwood e Horrobin (SCHAR & RUEGG, 1985):

$$\frac{a_v}{X} = \alpha a_v^2 + \beta a_v + \gamma \quad (V.5)$$

com:

$$\alpha = \frac{k}{X} \left[ \frac{1}{C} - 1 \right]$$

$$\beta = \frac{1}{X_m} \left[ 1 - \frac{2}{C} \right]$$

$$\gamma = \frac{1}{X_m Ck}$$

SCHAR & RUEGG (1985) determinaram as isotermas de sorção de vapor de água para caseína e farinha de trigo, e misturas das duas a 25°C. Verificaram que as constantes da equação de GAB,

ajustadas aos dados obtidos, dependiam do tipo de regressão utilizado. Eles compararam três procedimentos de regressão:

- i. regressão polinomial com a equação de GAB transformada (Equação V.5);
- ii. regressão não-linear com a equação de GAB padrão (Equação V.4);
- iii. regressão não-linear ponderada com a equação de GAB padrão (Equação V.4).

Os autores recomendaram o uso deste último procedimento, pois apesar da facilidade de computação da equação transformada de GAB, esta possui duas desvantagens: a transformação dos dados medidos conduzem a um peso incorreto aos dados e o intervalo de confiança para as constantes de GAB não pode ser obtido diretamente. Os seus desvios padrões devem ser estimados na base da lei de propagação do erro de Gauss.

Além da equação de GAB, duas outras isotermas merecem consideração: a de Halsey e a de Oswin.

HALSEY (1948) desenvolveu a seguinte equação para fornecer uma expressão para a condensação das multicamadas a uma distância relativamente grande da superfície:

$$a_v = \exp \left( -a / RT \theta^r \right) \quad (V.6)$$

onde:

$$\theta = X/X_m$$

$X_m$  = teor de umidade da monocamada

a, r = parâmetros da equação

Esta equação corrige a teoria de BET, considerando que a energia potencial de uma molécula variava com o inverso de sua distância da superfície ( $r$ ).

IGLESIAS *et al.* (1975) simplificaram a equação original, uma vez que o termo  $RT$  não eliminava a dependência da temperatura das constantes  $a$  e  $r$ . IGLESIAS & CHIRIFE (1976) simplificaram ainda mais a equação que tomou a forma:

$$a_v = \exp(-s / X^r) \quad (V.7)$$

onde:  $s, r$  = parâmetros da equação

OSWIN (1946) apresentou uma equação que é uma expansão da série matemática para curvas de forma sigmoideal, como é o caso das isotermas. Neste caso as constantes não tem significado físico

$$X = m \left[ \frac{a_v}{1 - a_v} \right]^n \quad (V.8)$$

onde:  $m, n$  = parâmetros da equação

Muitos pesquisadores têm empreendido estudos na tentativa de comparar as diferentes equações de isotermas para verificar a precisão do ajuste de cada uma. Um critério utilizado para avaliar a precisão do ajuste foi a média da diferença percentual relativa entre os valores experimental e predito ou o módulo de desvio relativo médio (P), definido pela equação:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(X_i - X_{pi})|}{X_i} \quad (V.9)$$

onde:  $n$  = número de pontos experimentais

$X_i$  = teor de umidade experimental, ga/gss

$X_{pi}$  = teor de umidade calculado, ga/gss

O valor de P é minimizado quando a soma dos quadrados dos desvios é minimizado na seleção dos parâmetros da equação. O valor de P é independente da condição e do número de observações. Além disso, o valor de P permite uma visualização direta do melhor ajuste. Este critério foi utilizado por BOQUET *et al.* (1978) e por LOMAURO *et al.* (1985a, 1985b). Já SCHAR & RUEGG (1985) apresentaram outros critérios como a soma dos quadrados dos resíduos (S) e o erro relativo médio (%R), também chamado de valor da raiz quadrada média percentual relativa, cujas fórmulas são:

$$S = \sum_{i=1}^n (X_i - X_{pi})^2 \quad (V.10)$$

$$\%R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(X_i - X_{pi})}{X_i} \right]^2}{n}} \times 100 \quad (V.11)$$

LOMAURO *et al.* (1985a, 1985b) compararam a equação de GAB (Equação V.4) de três parâmetros com as equações de Halsey (Equação V.7), de Oswin (Equação V.8) e de Iglesias e Chirife (IGLESIAS & CHIRIFE, 1978), consideradas por BOQUET *et al.* (1978)

como as melhores equações de dois parâmetros para diversos produtos alimentícios. As constantes para cada uma das quatro equações foram estimadas usando uma técnica de otimização não-linear. O parâmetro utilizado para medir a precisão do ajuste foi o valor de P (Equação V.9). A equação de isoterma que obteve um valor de P menor ou igual a 5 foi considerado ser de ajuste ótimo.

Para comparar as quatro equações de isotermas, foram coletadas mais de 300 isotermas de alimentos da literatura, representando 83 diferentes grupos de alimentos. Estes foram divididos em 8 grupos de acordo com os seus principais constituintes. Os grupos incluíram frutas, carnes, derivados do leite, alimentos que contêm amido, legumes e verduras, frutas e sementes oleaginosas, condimentos, e chá e café.

No global, o modelo de GAB forneceu um melhor ajuste para a maioria das isotermas de alimentos que exibiam uma forma sigmoideal, quando contrastado com outros modelos de dois parâmetros.

VAN DEN BERG (1984) reportou que a equação de GAB foi escolhida entre aproximadamente 75 equações para ser usada na descrição e comparação padronizadas de isotermas em, pelo menos, cinco laboratórios da Europa Ocidental, devido a suas inúmeras vantagens, sendo que a principal é a de possuir o mesmo fundamento teórico que a equação de BET, além de ser uma equação simples e precisa na descrição da relação entre atividade de água e teor de umidade para a maioria dos alimentos.

Mais recentemente, MAROULIS *et al.* (1988) aplicaram o modelo de GAB para descrever a isoterma de sorção de frutas

desidratadas (uva, figo, ameixa e damasco) e também concluíram que a aplicabilidade da equação de GAB dependeu do método de regressão utilizado. Assim, utilizando a análise de regressão não-linear direta, ou seja, a introdução expressões das constantes  $k$  e  $C$  na equação de GAB (Equação V.4), foram estimados cinco constantes, que permitiram prever o teor de umidade de equilíbrio das frutas com boa precisão. Eles não recomendaram o método da regressão não-linear indireta, uma vez que as três constantes básicas da equação de GAB estão interrelacionadas.

#### V.4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção da curva de equilíbrio, todas as amostras, tanto para o milho normal quanto para o Nutrimaiz, foram desidratadas em secador de bandeja, desenhado e construído pelo Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, e utilizado na desidratação de fatias de cebola por SILVA (1985). Esse secador consiste de um corpo vertical em madeira compensada de 2 cm de espessura, com 8 compartimentos para encaixe de bandejas, cada um deles tendo abertura individual. As bandejas foram confeccionadas em alumínio, tendo 144 cm<sup>2</sup> de área e 10 cm de altura, com fundo de tela inox. O aquecimento do ar foi feito por um conjunto de resistências elétricas, controladas por um variador de tensão AUJE (220V - 7,5A) e a temperatura máxima de entrada foi 60°C. A vazão foi controlada de tal forma que favorecesse o movimento dos grãos na bandeja inferior (material mais seco). O tempo total de secagem no secador foi 16 horas. A secagem foi completada em estufa a vácuo (FANEM) a 25 polegadas de mercúrio, a 60°C, por 16 horas.

Os grãos de milho, assim que alcançaram um teor de umidade adequado para o manuseio, foram retirados do secador e seccionado ao meio com tesoura, a fim de facilitar a evaporação de água e posterior equilibração em dessecadores.

As amostras de milho, contendo, em média, 7 a 8 g, foram distribuídas em 8 dessecadores de 25 cm de diâmetro. Os grãos foram colocados em placas de Petri de 6 cm de diâmetro e em quadruplicatas. A umidade relativa em cada dessecador foi obtida

com as soluções salinas saturadas apresentadas na Tabela V.3.

Tabela V.3 - Valores de umidade relativa obtidas com as diferentes soluções salinas saturadas a duas temperaturas: 4,5° e 21,5°C.

Sais utilizados	umidade relativa	
	4,5°C	21,5° C
Cloreto de lítio monohidratado	12,9	11,6
Acetato de potássio	29,4	24,5
Cloreto de magnésio hexahidratado	35,5	33,3
Carbonato de magnésio	46,0	44,6
Nitrato de magnésio hexahidratado	58,6	54,4
Nitrito de sódio	73,4	67,1
Cloreto de sódio	80,7	76,9
Cloreto de potássio	93,7	86,8

fonte: LABUZA *et al.*, 1985

As amostras de milho Nutrimaiz ficaram ao lado das amostras de milho normal, onde permaneceram 55 dias no mesmo dessecador a temperatura ambiente controlada de 21,5°C até garantir que se assegurava ter atingido o peso constante. Depois foram transferidas para a câmara frigorífica a 4,5°C, onde ficaram por mais 37 dias. Todas as amostras foram colocadas na estufa a vácuo, a 60°C, por 4 dias para determinação de teor de umidade final.

Com o intuito de evitar a proliferação de fungos, as



amostras a serem equilibradas com a solução saturada de cloreto de potássio permaneceram, nos testes preliminares, juntas com as amostras contidas na solução saturada de cloreto de sódio, durante um certo período. Com isso, pensava-se em aumentar o teor médio de umidade no milho, e assim, poder diminuir o tempo de exposição a ambiente a 86,8% UR. Isto não surtiu efeito e as amostras de milho desenvolveram fungos. Como preventivo, no ensaio definitivo com milho normal e Nutrimaiz, foram colocados, no dessecador a 86,8% UR, pequenos recipientes, contendo creolina ao lado das amostras. Esse procedimento evitou o surgimento de fungos, mas havia evidências de que uma parte da creolina tinha sido absorvida pelas amostras. Por essas razões, não foi possível obter este último ponto, isto é, o teor de umidade de milho em equilíbrio com ambiente a 86,8% UR.

## V.5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

### V.5.1 - LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILÍBRIO

Os resultados das medidas experimentais de teor de umidade de equilíbrio de milho Nutrimaiz e normal no estágio de milho verde (4,5° e 21,5°C) estão apresentadas na Tabela V.4. Os valores do teor de umidade é o valor médio de quatro amostras, e os valores de atividade de água são de acordo com as equações de regressão apresentadas na Tabela V.2.

Observa-se que os valores das umidades de equilíbrio tendem a ser ligeiramente superiores no milho Nutrimaiz em relação ao milho normal. Isto, sem dúvida, é devido ao maior teor de açúcares redutores e totais no Nutrimaiz que são componentes higroscópicos.

Observa-se também que todas as quatro seqüências de experimentos, a umidade de equilíbrio de milho correspondente ao dessecador com acetato de potássio foi superior àquela em equilíbrio com cloreto de magnésio. Isto é uma incongruência termodinâmica, porque a umidade relativa de equilíbrio de acetato de potássio é sempre menor que a de cloreto de magnésio. Estes achados lançam dúvidas sobre a precisão dos resultados correspondentes ao segundo ou ao terceiro ponto experimental ou a ambos.

A Tabela apresenta também uma coluna com valores de equilíbrio para o milho normal seco, estimada pela equação de

Tabela V.4 - Teor de umidade de equilíbrio de milho Nutrimaiz e normal no estágio verde e seco a duas temperaturas: 4,5° e 21,5°C.

T(°C)	av	Teor de umidade (ga/gss, %)		
		nutrimaiz <sup>a</sup>	normal <sup>a</sup>	normal <sup>b</sup>
21,5	0,117	2,841	2,312	5,195
	0,245	5,296	4,120	7,808
	0,333	5,051	3,733	9,372
	0,445	6,595	5,592	11,318
	0,544	8,644	8,023	13,051
	0,671	11,261	11,226	15,529
	0,769	16,066	15,340	17,826
4,5	0,129	3,007	2,430	6,335
	0,294	5,573	4,251	10,058
	0,355	5,456	4,101	11,268
	0,460	7,014	5,846	13,381
	0,586	9,594	9,041	16,008
	0,734	12,476	12,325	19,616
	0,807	16,671	16,070	21,864

a) estágio de milho verde

b) estágio de milho seco (BROOKER *et al.*, 1978)

Henderson (BROOKER *et al.*, 1978). Observa-se que não há correspondência entre os dois materiais usados, sendo que os valores do milho seco são sensivelmente superiores aos do milho normal verde, uma vez que com o decorrer do tempo de amadurecimento, o milho vai sofrendo transformações em sua composição,

aumentando seu teor de amido, que retém mais umidade (CHINACHOTI & STEINBERG, 1986).

Três equações foram selecionadas para ajustar os valores experimentais de equilíbrio ar-umidade de milho a 4,5 e 21,5°C: duas equações de dois parâmetros \_ Halsey (Equação V.7) e Oswin (Equação V.8), e a equação de três parâmetros \_ equação de GAB (Equação V.4 e V.5). Essas mesmas equações foram escolhidas por LOMAURO *et al.* (1985a, 1985b) e demonstraram bom ajuste para legumes e alimentos contendo amido.

Para verificar qual dos três modelos escolhidos melhor se ajusta aos dados experimentais, ou seja, qual deles representa melhor a situação física, foi aplicada a análise de regressão. Esta análise foi feita usando-se o pacote estatístico SAS (Statistical Analysis System, 1985). Dentro desse "software", foi aplicado o procedimento de regressão não-linear para todas as equações, e também o procedimento de regressão linear apenas para a equação de GAB transformada (Equação V.5). Cabe lembrar que, pela regressão linear, não se obtém diretamente os coeficientes da equação de GAB, e sim os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que são os coeficientes do segundo grau transformado. Para calcular os parâmetros da equação de GAB e seus desvios padrões, utilizou-se o programa oferecido por W. Schär e M. Rüegg, por comunicação pessoal. Tanto as regressões quanto o programa de cálculo dos coeficientes estão apresentadas no Apêndice B. No Apêndice A está apresentado um programa de regressão não-linear.

Os critérios de ajuste adotados neste trabalho são três: Equações V.9, V.10 e V.11.

### V.5.2 - NUTRIMAIZ NO ESTÁDIO DE MILHO VERDE

Foram testadas as equações de Halsey (Equação V.7), de Oswin (Equação V.8) e de GAB, normal (Equação V.4) e linearizado (Equação V.5), para descreverem a isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a duas temperaturas (4,5°C e 21,5°C).

Aplicando a análise de regressão para o equilíbrio de milho Nutrimaiz a 21,5°C, a análise de resíduos indicou que havia um ponto, correspondente à solução de acetato de potássio, que estava distante dos demais. Eliminando-se esse ponto, o resultado da análise de regressão mostrou que, com isso, diminuíram, consideravelmente, as somas dos quadrados dos desvios e melhorou o gráfico de resíduos de todas as equações utilizadas.

Esse fato sugere que o ambiente formado com a solução saturada de acetato de potássio não deveria corresponder ao valor da umidade relativa registrada na literatura. O valor mais alto da umidade relativa deve ser resultado de um possível falso equilíbrio que se estabeleceu na dissolução, uma vez que, na prática, foi assegurado sempre a permanência de cristais de acetato de potássio no fundo do dessecador.

Os coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , k, C), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) são apresentadas a seguir com seus respectivos desvios padrões na Tabela V.5. A Tabela V.6 complementa a análise, apresentando os valores de S, P e %R que são os critérios de melhor ajuste da equação aplicada aos pontos experimentais.

Tabela V.5 - Valores dos coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , C, k), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ) para o milho Nutrimaiz no estágio de milho verde, a 21,5°C.

Equação	$X_m^c$	$\sigma_{Xm}$	C	$\sigma_C$	k	$\sigma_k$
GAB nl <sup>a</sup>	4,173	0,403	15,643	9,288	0,963	0,033
GAB nl <sup>b</sup>	4,233	0,266	10,977	3,562	0,958	0,020
GAB l <sup>a</sup>	4,286	0,738	13,581	7,271	0,957	0,269
GAB l <sup>b</sup>	4,180	0,317	11,311	2,465	0,973	0,122
Equação	s	$\sigma_s$	r	$\sigma_r$		
Halsey <sup>a</sup>	9,695	2,458	1,291	0,131		
Halsey <sup>b</sup>	7,813	0,559	1,209	0,037		
Equação	m	$\sigma_m$	n	$\sigma_n$		
Oswin <sup>a</sup>	7,970	0,281	0,555	0,037		
Oswin <sup>b</sup>	7,700	0,200	0,595	0,027		

a) todos os pontos, b) menos o segundo ponto, c) % ga/gss  
nl) não-linear, l) linear

Os resultados mostraram que, para a equação de GAB, tanto a regressão não-linear quanto a linear forneceram quase os mesmos valores de coeficientes, sendo que os valores dos desvios padrões para a regressão linear são superiores do que para a não-linear. A regressão não-linear produziu menor valor da monocamada,  $X_m$ , e maiores valores do coeficiente de Guggenheim, C, e do fator de correção, k, do que os obtidos pela regressão linear, isso, considerando-se todos os pontos. Com a eliminação do

segundo ponto, esse resultado é totalmente inverso. Essa eliminação também diminuiu, consideravelmente, todos os desvios padrões, e decresceu o valor do coeficiente C.

A Figura V.3 compara a equação de GAB utilizando-se a regressão linear e não-linear, considerando-se todos os pontos e a Figura V.4 apresenta a mesma comparação, sem o segundo ponto.

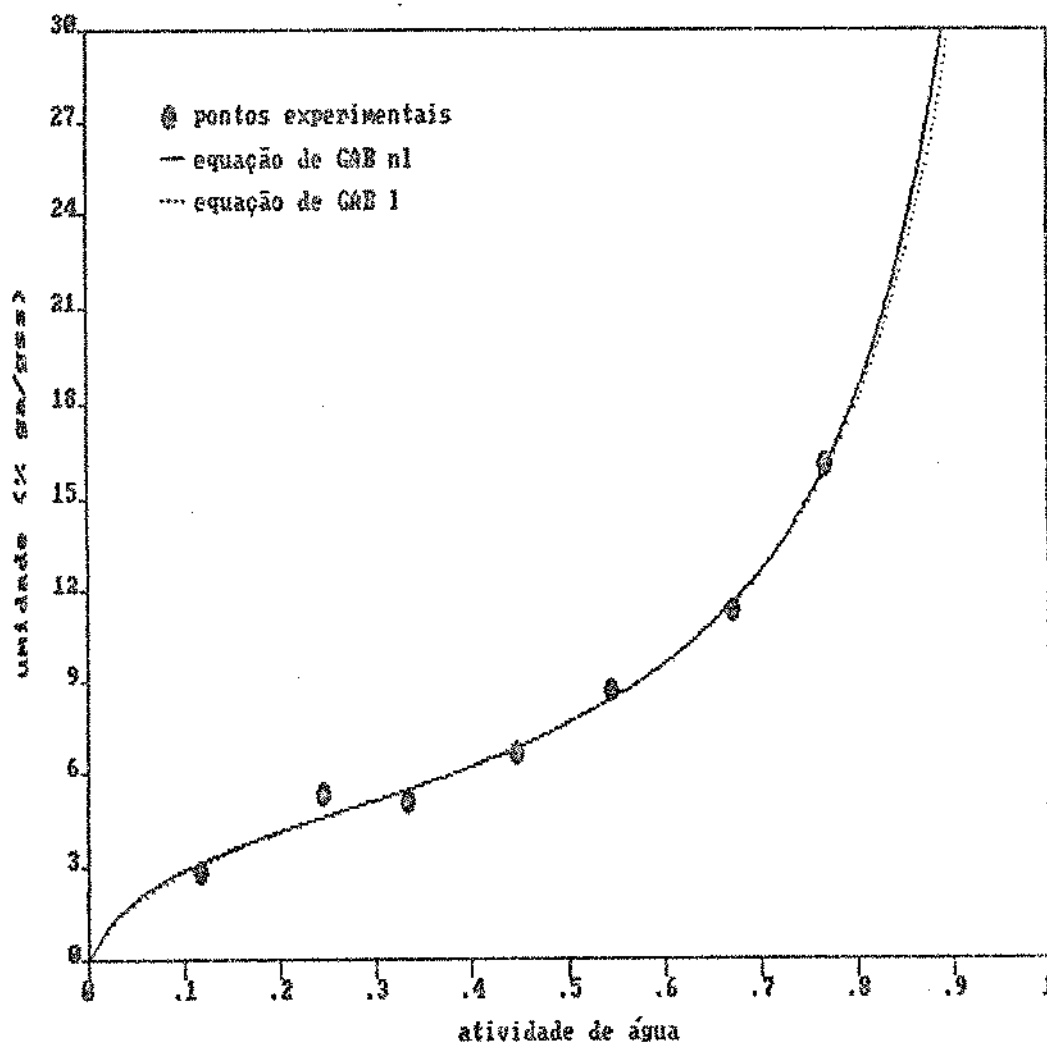


Figura V.3 Isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 21,5°C, utilizando-se a equação de GAB linear (l) e não-linear (nl), considerando-se todos os pontos.

Tabela V.6 - Valores do módulo de desvio relativo médio (P), da soma dos quadrados dos resíduos (S) e do erro relativo médio (%R) para o milho Nutrimaiz verde a 21,5°C.

Equação	P	S	%R
GAB nl <sup>a</sup>	5,904	1,005	7,513
GAB nl <sup>b</sup>	2,236	0,250	2,677
GAB l <sup>a</sup>	5,686	1,050	7,134
GAB l <sup>b</sup>	2,096	0,260	2,626
Halsey <sup>a</sup>	6,822	1,434	8,579
Halsey <sup>b</sup>	2,505	0,580	2,936
Oswin <sup>a</sup>	7,542	2,131	9,253
Oswin <sup>b</sup>	4,946	0,688	7,935

a) todos os pontos, b) menos o segundo  
l) linear, nl) não-linear

Pode-se observar pela Tabela V.6 que os valores do critério de ajuste para a equação de GAB são, praticamente, idênticos para os dois tipos de regressão e que, com a eliminação do segundo ponto, seus valores decrescem bastante.

Quanto às equações de Halsey e de Oswin, observa-se que, com a eliminação do segundo ponto, houve diminuição considerável no desvio padrão dos coeficientes para a equação de Halsey e em menor escala para a equação de Oswin. Para a equação de Halsey ocorreu o decréscimo nos dois valores dos coeficientes e para a de Oswin, decresceu apenas um parâmetro apenas, enquanto que o outro aumentou. (Tabela V.5).



A Tabela V.6 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste das equações de GAB, de Halsey e de Oswin. Ela mostra que das três equações, aquela que melhor se ajusta aos dados experimentais é a de GAB, seguida pela de Halsey e pela de Oswin. A eliminação do segundo ponto diminuiu todos os valores, no entanto, a ordem de melhor ajuste continuou a mesma. A Figura V.5 mostra,

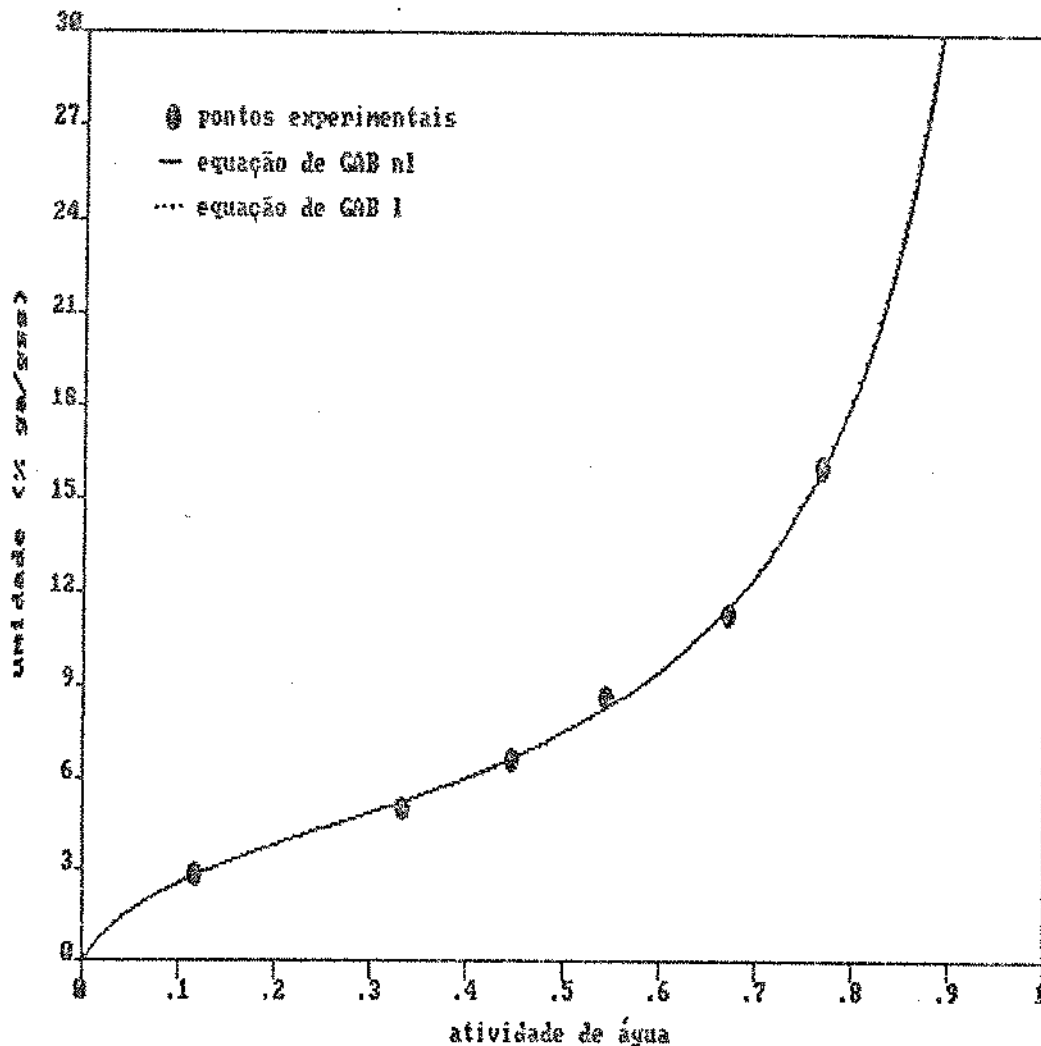


Figura V.4 Isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 21,5°C, utilizando-se a equação de GAB linear (l) e não-linear (nl), sem o segundo ponto.

visualmente, essa ordem de ajuste considerando-se todos os pontos.

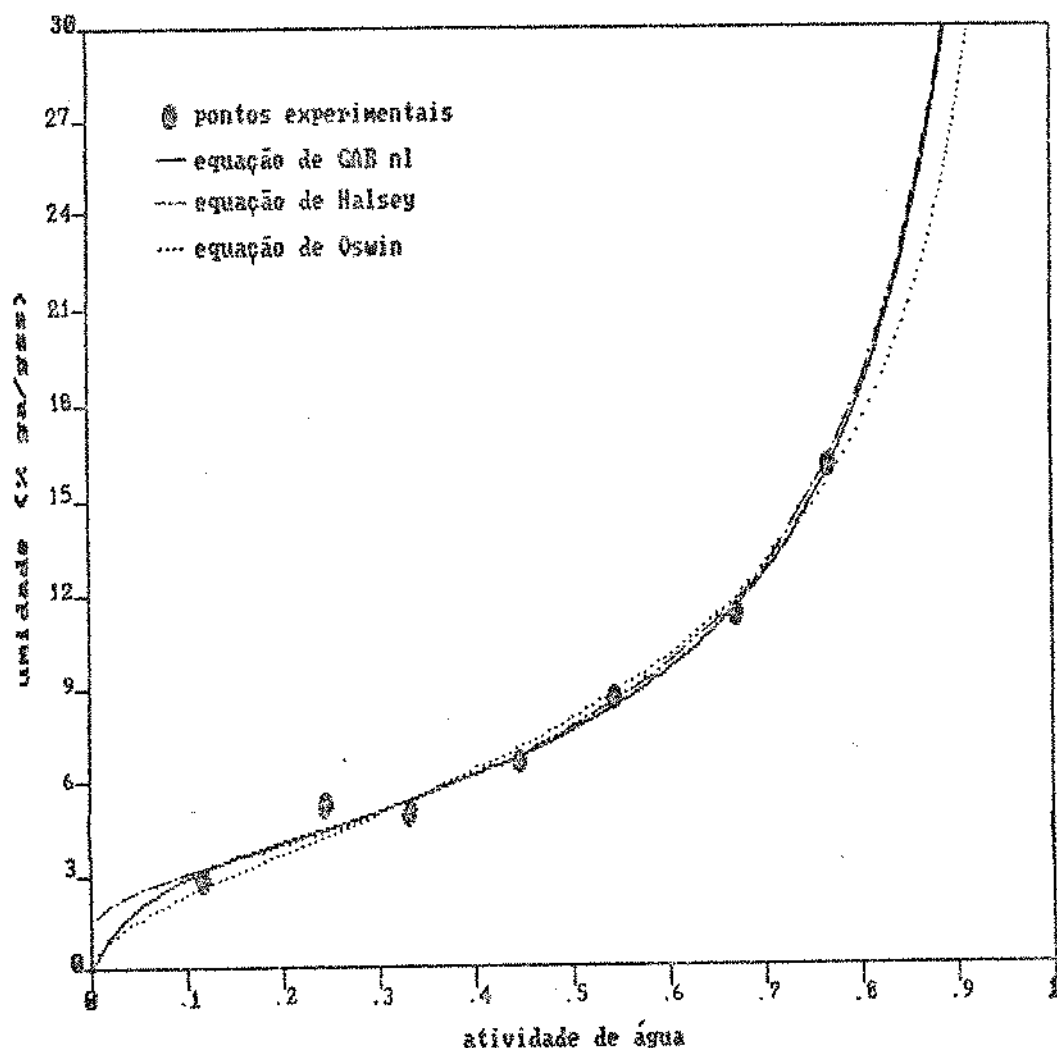


Figura V.5 Isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 21,5°C, utilizando as equações de GAB não-linear, de Halsey e de Oswin, considerando-se todos os pontos.

Para o milho Nutrimaiz a 4,5°C, pela análise de resíduos, observou-se que todos os pontos estavam aleatoriamente bem espaçados, não sendo necessário descartar o valor correspondente ao acetato de potássio. A Tabela V.7 apresenta os

parâmetros das equações utilizadas (GAB, Halsey, Oswin), bem como seus respectivos desvios padrões, e os valores dos critérios de ajuste são mostrados na Tabela V.8.

Tabela V.7 - Valores dos coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , C, k), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ) para o milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 4,5°C.

Equação	$X_m^a$	$\sigma X_m$	C	$\sigma C$	k	$\sigma k$
GAB nl	4,651	0,521	11,682	6,219	0,899	0,037
GAB l	4,891	0,687	9,818	3,599	0,880	0,206
Equação	s	$\sigma s$	r	$\sigma r$		
Halsey	11,165	2,516	1,372	0,114		
Equação	m	$\sigma m$	n	$\sigma n$		
Oswin	7,823	0,212	0,512	0,024		

a) % ga/gss, nl) não-linear, l) linear

Para a equação de GAB, a regressão não-linear forneceu o menor valor da monocamada,  $X_m$ , e maiores valores dos coeficientes C e k, quando comparada com a regressão linear.

A Figura V.6 mostra que as duas equações de GAB são coincidentes no intervalo de atividade de água de 0,15 a 0,8. umidade um pouco superiores que a linear, e, acima de atividade de atividade de água 0,8, ocorre justamente o inverso. Pela Tabela V.8, observa-se que ambas possuem praticamente quase todos os mesmos valores de critérios de ajuste.

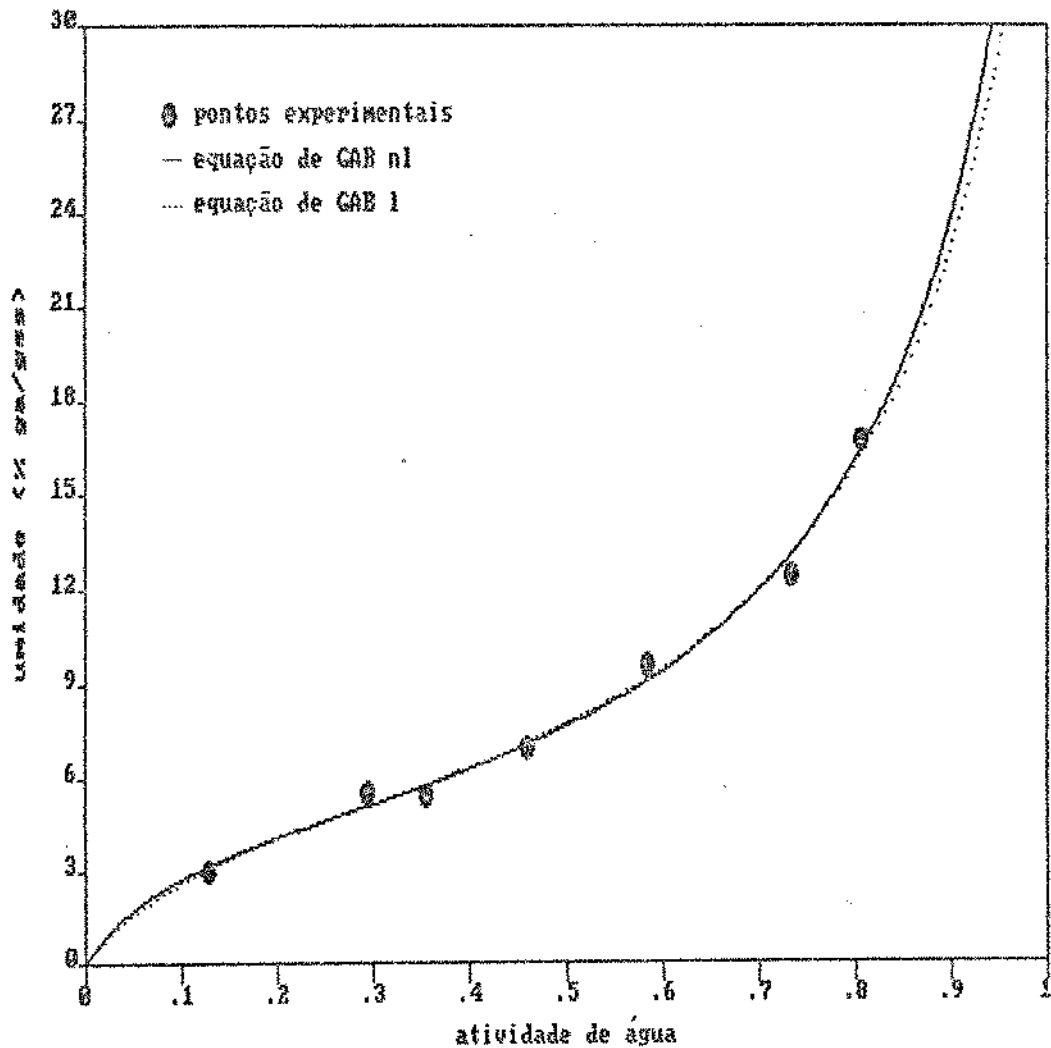


Figura V.6 Isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 4,5°C, utilizando a equação de GAB linear e não-linear.

A comparação de qual das três equações é a que melhor se ajusta aos dados experimentais pode ser vista pela Tabela V.8 e na Figura V.7. Nota-se que a melhor equação é a de GAB, seguida pela equação de Oswin e pela de Halsey. Ao contrário do que ocorreu a 21,5°C, a uma temperatura mais baixa (4,5°C), a equação de Oswin é a que melhor ajustou aos dados experimentais, quando comparada com a equação de Halsey.

Tabela V.8 - Valores do módulo de desvio relativo médio (P), da soma dos quadrados dos desvios (S) e do erro relativo médio (%R) para o milho Nutrimaiz verde a 4,5°C.

Equação	P	S	%R
GAB nl	4,629	1,028	5,228
GAB l	4,366	1,100	4,890
Halsey	7,100	3,480	8,318
Oswin	4,485	1,148	5,244

nl) não-linear, l) linear.

Para verificar o efeito da temperatura sobre a isoterma de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde, foi utilizada a equação de GAB, uma vez que esta é a que melhor se ajustou aos dados experimentais. A Figura V.8 mostra o resultado obtido. Verifica-se que até a atividade de água próximo a 0,6, praticamente as duas isotermas traçadas pela equação de GAB são coincidentes. A partir desse ponto, as duas divergem, sendo que para o mesmo valor de umidade, a isoterma de maior temperatura apresenta o menor valor de atividade de água, um resultado oposto ao esperado pela literatura. No entanto, esse resultado obtido coincide com aqueles obtidos para alimentos com alto teor de açúcar, como é o caso de frutas (LONCIN *et al.*, 1968).

Comparando-se os valores dos parâmetros das equações nas duas temperaturas, observa-se que para a equação de GAB, o aumento da temperatura provocou a diminuição do valor da monocamada,  $X_m$ , e

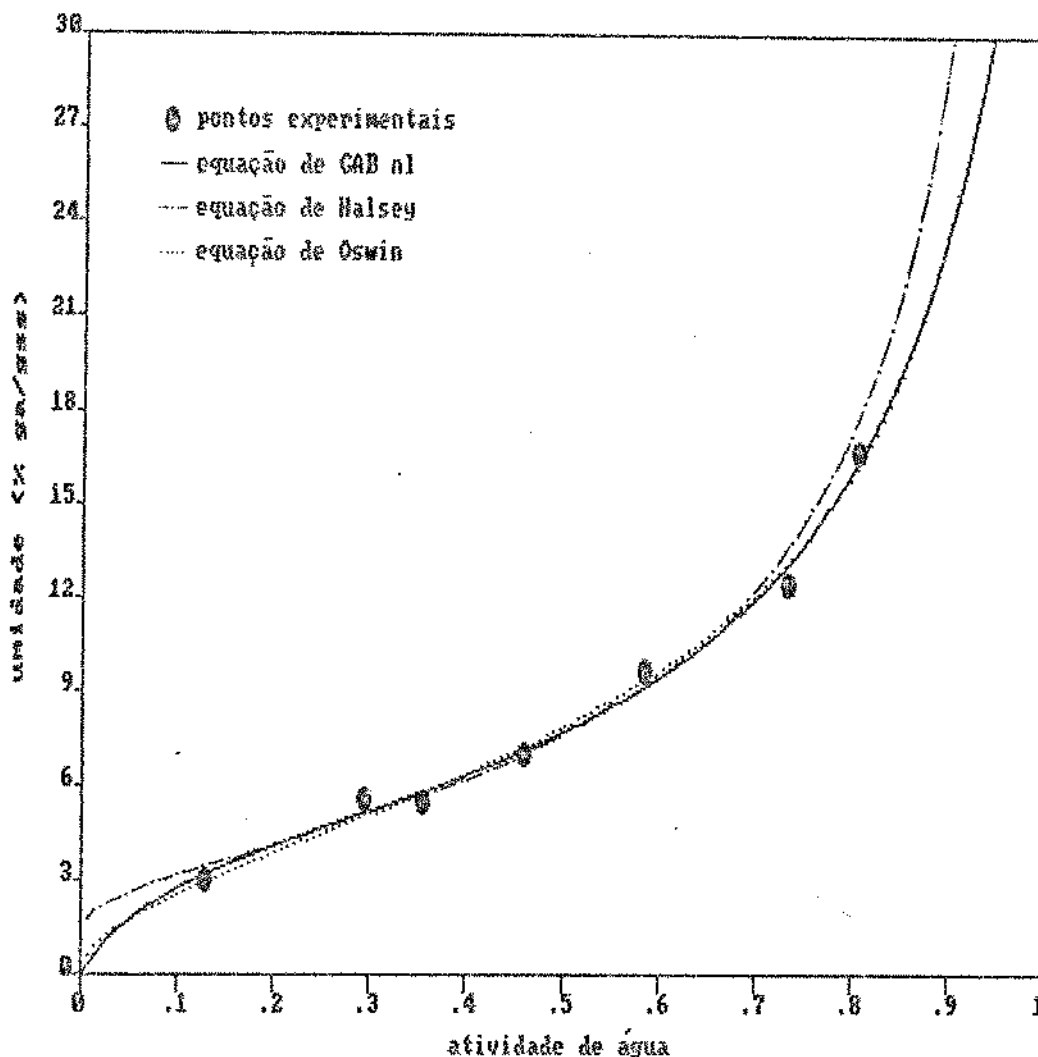


Figura V.7 Isoterma de adsorção de milho Nutrimaiz no estádio de milho verde a 4,5°C, utilizando as equações de GAB não-linear, de Halsey e de Oswin.

elevou os valores de outros dois coeficientes,  $C$  e  $k$ . Para a equação de Halsey, a elevação de temperatura diminuiu o valor da constante  $s$  e elevou a de  $r$ , enquanto que para a equação de Oswin, os dois parâmetros ( $m$ ,  $n$ ) sofreram um pequeno aumento em seus valores.

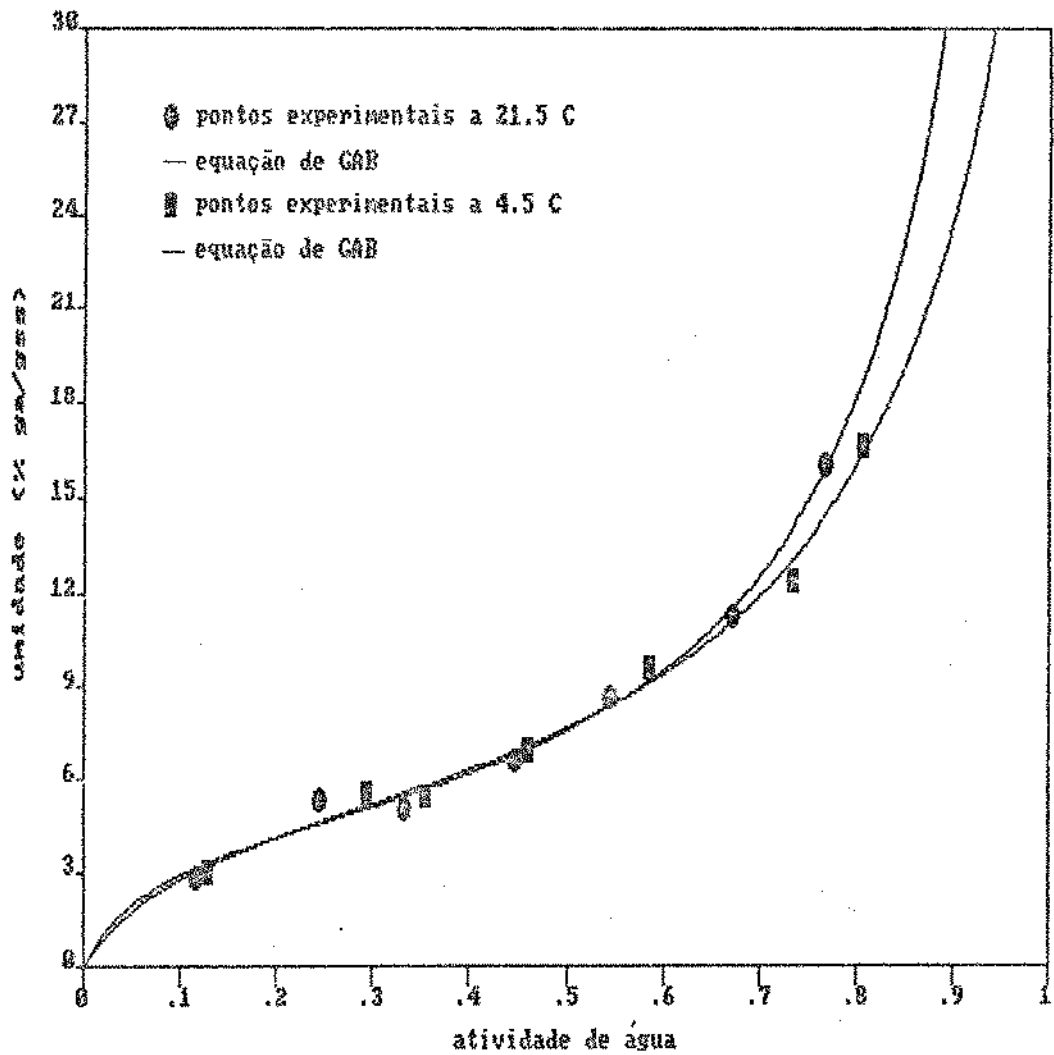


Figura V.8 Comparação das isotermas de adsorção de milho Nutrimaiz no estágio de milho verde a 4,5° e 21,5°C, utilizando a equação de GAB não-linear.

### V.5.3 - NORMAL NO ESTÁDIO DE MILHO VERDE

No tratamento de dados obtidos com milho normal, utilizando a regressão não-linear e linear a 21,5°C para a equação de GAB, a análise de resíduos mostrou que o terceiro ponto estava ligeiramente afastado dos demais. Retirou-se esse ponto e procedeu-se novamente as regressões e os resultados exibiram uma melhora no gráfico de resíduos com os pontos aleatoriamente bem dispersos, e também um decréscimo considerável na soma dos quadrados dos resíduos. O mesmo procedimento foi seguido para as outras duas equações, primeiro utilizando-se todos os pontos e depois com a retirada do terceiro ponto, onde se verificou, novamente, a melhoria do gráfico de resíduos e a diminuição da soma dos quadrados dos desvios. A Tabela V.9 mostra os coeficientes das equações de GAB ( $X_m$ , C, k), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n), assim como seus desvios padrões, e os valores dos critérios de ajuste (P, S, %R) são apresentadas na Tabela V.10.

Pela Tabela V.9, pode-se observar que, para a equação de GAB, a regressão não-linear forneceu maiores valores de monocamada,  $X_m$ , e menores valores da constante de Guggenheim, C, e do fator de correção, k, além de serem menores os valores dos desvios padrões, quando comparada com a regressão linear. A eliminação do terceiro ponto diminuiu todos os desvios padrões, além de aumentar os valores das constantes  $X_m$  e k, e diminuir o valor da constante C.

A Figura V.9 apresenta as curvas obtidas pela utilização da equação de GAB com regressão linear e não-linear,



Tabela V.9 - Valores dos coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , C, k), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ) para o milho normal no estádio de milho verde a 21,5°C.

Equação	$X_m^c$	$\sigma X_m$	C	$\sigma C$	k	$\sigma k$
GAB ni <sup>a</sup>	4,105	0,709	6,390	3,788	0,973	0,051
GAB ni <sup>b</sup>	4,112	0,461	7,988	3,546	0,968	0,035
GAB l <sup>a</sup>	3,368	0,806	11,105	7,608	1,041	0,397
GAB l <sup>b</sup>	3,872	0,609	9,242	3,820	0,989	0,266
Equação	s	$\sigma s$	r	$\sigma r$		
Halsey <sup>a</sup>	5,296	0,947	1,069	0,101		
Halsey <sup>b</sup>	6,287	0,998	1,142	0,084		
Equação	m	$\sigma m$	n	$\sigma n$		
Oswin <sup>a</sup>	7,035	0,253	0,644	0,037		
Oswin <sup>b</sup>	7,215	0,232	0,619	0,033		

a) todos os pontos, b) menos o terceiro, c) % ga/gss

considerando-se todos os pontos. Já a Figura V.10 faz a mesma comparação, desta vez sem o terceiro ponto. Pela Tabela V.10, verifica-se que, quando se leva em conta todos os pontos, as duas regressões apresentam quase o mesmo valor do módulo de desvio relativo médio (P), e a regressão não-linear apresenta quase a metade do valor da soma dos quadrados dos desvios (S) e quase o dobro do erro relativo médio (%R), em relação a regressão linear. Pelo critério da soma dos quadrados dos desvios, a regressão não-linear é bem melhor que a linear. Com a eliminação do terceiro

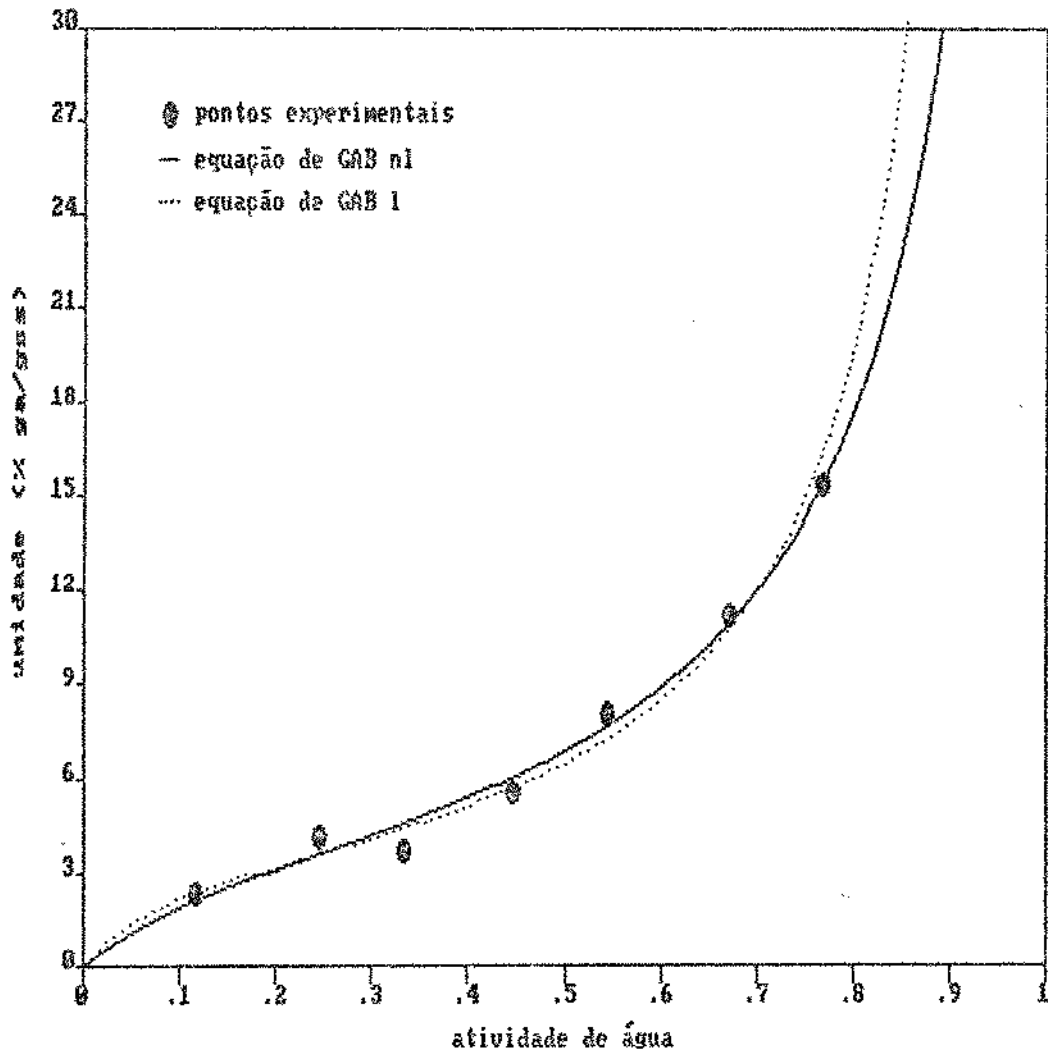


Figura V.9 Isotherma de adsorção de milho normal no estágio de milho verde a 21,°C, utilizando a equação de GAB não-linear (nl) e linear (l), considerando-se todos os pontos.

ponto, os valores de todos os critérios de ajuste são praticamente iguais, sendo que esses valores são bem menores do que quando se considera todos os pontos. E pela Figura V.10, as duas curvas, uma de regressão não-linear e outra de regressão linear, são praticamente coincidentes.

Tabela V.10 - Valores do módulo de desvio relativo médio (P), da soma dos quadrados dos desvios (S) e do erro relativo médio (%R) para milho normal verde a 21,5°C.

Equação	P	S	%R
GAB nl <sup>a</sup>	8,726	1,479	11,069
GAB nl <sup>b</sup>	4,075	0,572	5,507
GAB l <sup>a</sup>	7,829	2,885	5,507
GAB l <sup>b</sup>	4,857	0,667	5,455
Halsey <sup>a</sup>	7,345	2,706	9,647
Halsey <sup>b</sup>	6,321	1,143	7,302
Oswin <sup>a</sup>	9,644	1,562	12,566
Oswin <sup>b</sup>	6,275	0,874	8,596

a) todos os pontos, b) menos o terceiro  
nl) não-linear, l) linear

Para a equação de Halsey, a eliminação do terceiro ponto aumentou os valores dos dois coeficientes, s e r, sendo que o desvio padrão de s aumentou ligeiramente e de r diminuiu um pouco. Os coeficientes da equação de Oswin também variaram, sendo que o coeficiente m aumentou e o n decresceu levemente, e, em ambos, o desvio padrão diminuiu levemente.

Pela Tabela V.10, nota-se que sem o terceiro ponto, todos os valores de critério de ajuste, P, S e %R, diminuíram sensivelmente.

Comparando as três equações, concluiu-se que a equação que melhor se ajustou aos dados experimentais de milho normal no

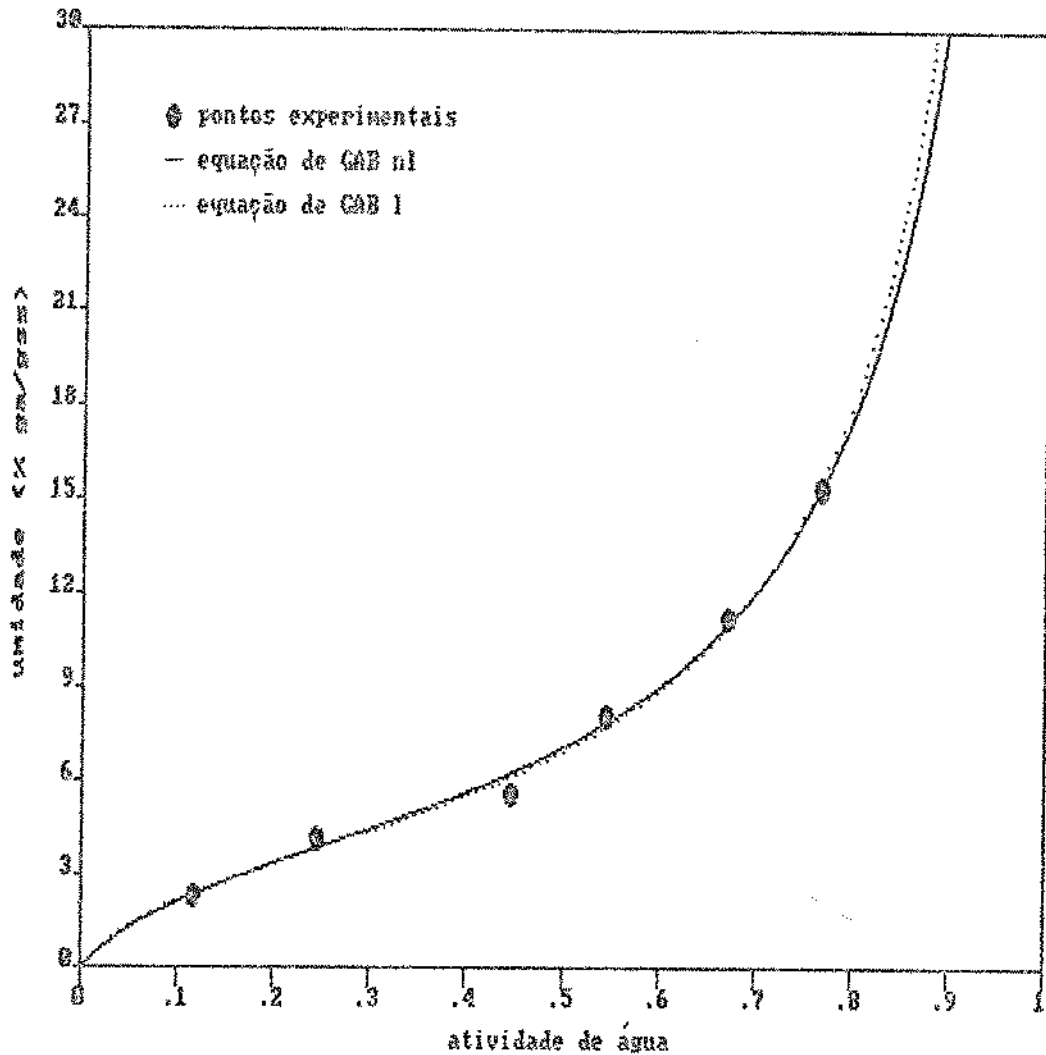


Figura V.10 Isotherma de adsorção de milho normal no estádio de milho verde a 21,5°C, utilizando a equação de GAB não-linear (nl) e linear (l), sem o terceiro ponto.

estádio de milho verde é a de GAB, seguida pela de Oswin e pela de Halsey. A equação de Oswin é a que mais se aproxima da equação de GAB, em quase toda sua extensão, e a Halsey quase coincide com as outras duas na faixa de atividade de 0,15 a 0,65, divergindo depois nas extremidades. Isso pode ser visto na Figura V.11, onde estão locados todos os pontos.

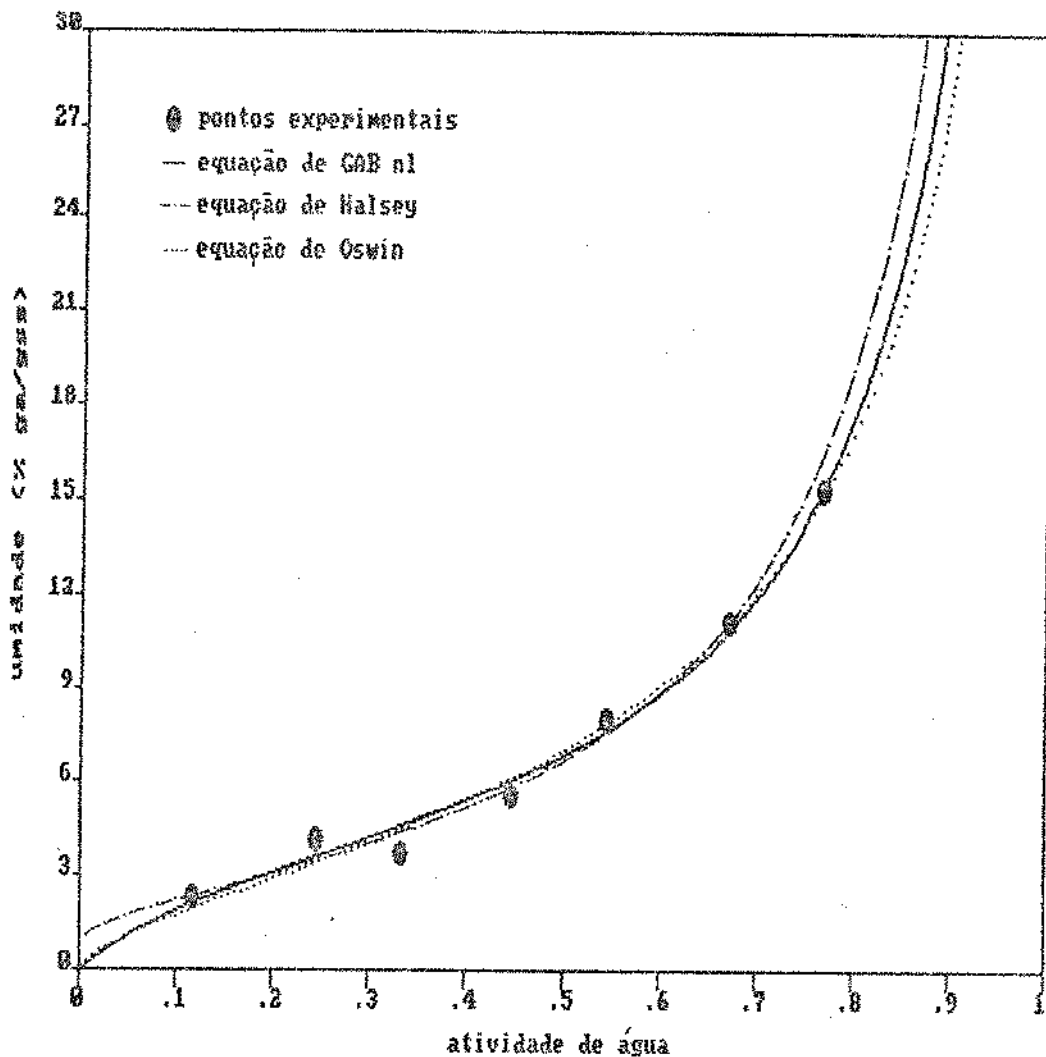


Figura V.11 Isotherma de adsorção de milho normal no estágio de milho verde a 21,5°C, utilizando a equação de GAB não-linear, de Halsey e de Oswin, considerando-se todos os pontos.

Para a temperatura de 4,5°C, a análise de resíduos mostrou os pontos bem espalhados e que havia, pelo menos, dois pontos, o terceiro e o quinto, que estavam ligeiramente mais afastados em relação aos demais. Como a eliminação de ambos representa quase 30% dos dados experimentais existentes, optou-se por manter todos eles.

A Tabela V.11 apresenta os valores dos coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , C, k) da regressão não-linear e linear, da equação de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) e seus respectivos desvios padrões. Os valores dos critérios de ajuste (P, S, %R) são mostradas na Tabela V.12.

Tabela V.11 - Valores dos coeficientes da equação de GAB ( $X_m$ , C, k), de Halsey (s, r) e de Oswin (m, n) e seus respectivos desvios padrões ( $\sigma$ ) para o milho normal no estádio de milho verde a 4,5°C.

Equação	$X_m^a$	$\sigma_{Xm}$	C	$\sigma_C$	k	$\sigma_k$
GAB nl	4,555	0,861	5,113	2,737	0,911	0,052
GAB l	3,731	0,728	8,523	4,288	0,973	0,314
Equação	s	$\sigma_s$	r	$\sigma_r$		
Halsey	5,750	0,822	1,137	0,080		
Equação	m	$\sigma_m$	n	$\sigma_n$		
Oswin	6,799	0,221	0,601	0,029		

a) % ga/gss, nl) não-linear, l) linear

Para a equação de GAB, a regressão não-linear, comparada com a linear, forneceu o maior valor da monocamada,  $X_m$ , e menores valores da constante de Guggenheim, C, e do fator de correção, k, e também menores valores do desvio padrão, com exceção da constante  $X_m$ . Este resultado é idêntico ao obtido pelo milho normal à temperatura de 21,5°C. As duas regressões podem ser observadas na Figura V.12, onde não há diferença entre as duas.

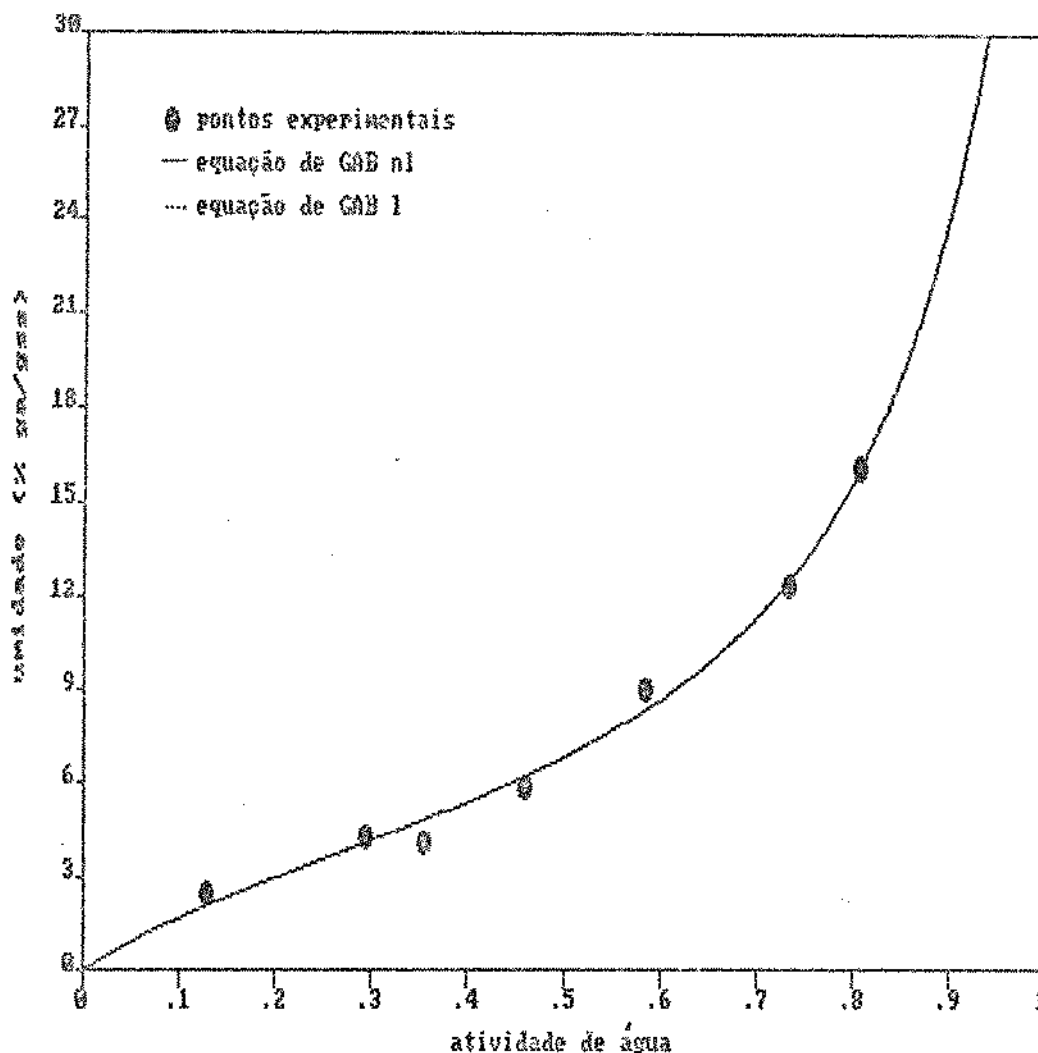


Figura V.12 Isoterma de adsorção de milho normal no estágio de milho verde a 4,5°C, utilizando a equação de GAB não-linear e linear.

apesar de os valores dos seus coeficientes serem diferentes.

Para saber qual das três equações que se ajusta melhor aos dados experimentais, é necessário analisar a Tabela V.12 e/ou a Figura V.13. Neste caso, a equação de Oswin foi ligeiramente superior que a de GAB, e as duas equações coincidem na faixa de atividade de 0,15 a 0,83, sendo que nos extremos a diferença é

Tabela V.12 - Valores do módulo de desvio relativo médio (P), da soma dos quadrados dos desvios (S) e do erro relativo médio (%R) para o milho normal no estádio de milho verde a 4,5°C.

Equação	P	S	%R
GAB nl	7,148	1,241	9,106
GAB l	5,803	2,107	7,436
Halsey	7,148	5,725	6,267
Oswin	6,716	1,132	8,389

nl) não-linear, l) linear

pequena. A equação de Halsey é a que tem o maior valor da soma dos quadrados dos desvios, quando comparada com todos as equações de de todos os milhos (Nutrimaiz e normal).

A Figura V.14 apresenta a comparação de isotermas de adsorção de milho normal a duas temperaturas: 4,5° e 21,5°C, usando-se a equação de GAB não-linear. E o resultado é idêntico ao obtido pelo Nutrimaiz, onde até a atividade de água próximo a 0,6, as duas curvas das isotermas são praticamente coincidentes, e, a partir daí divergem-se, sendo que, para um mesmo teor de umidade, a isoterma de maior temperatura apresenta uma menor atividade de água, resultado normalmente obtido para alimentos com altos teores de açúcar (LONCIN *et al.*, 1968).



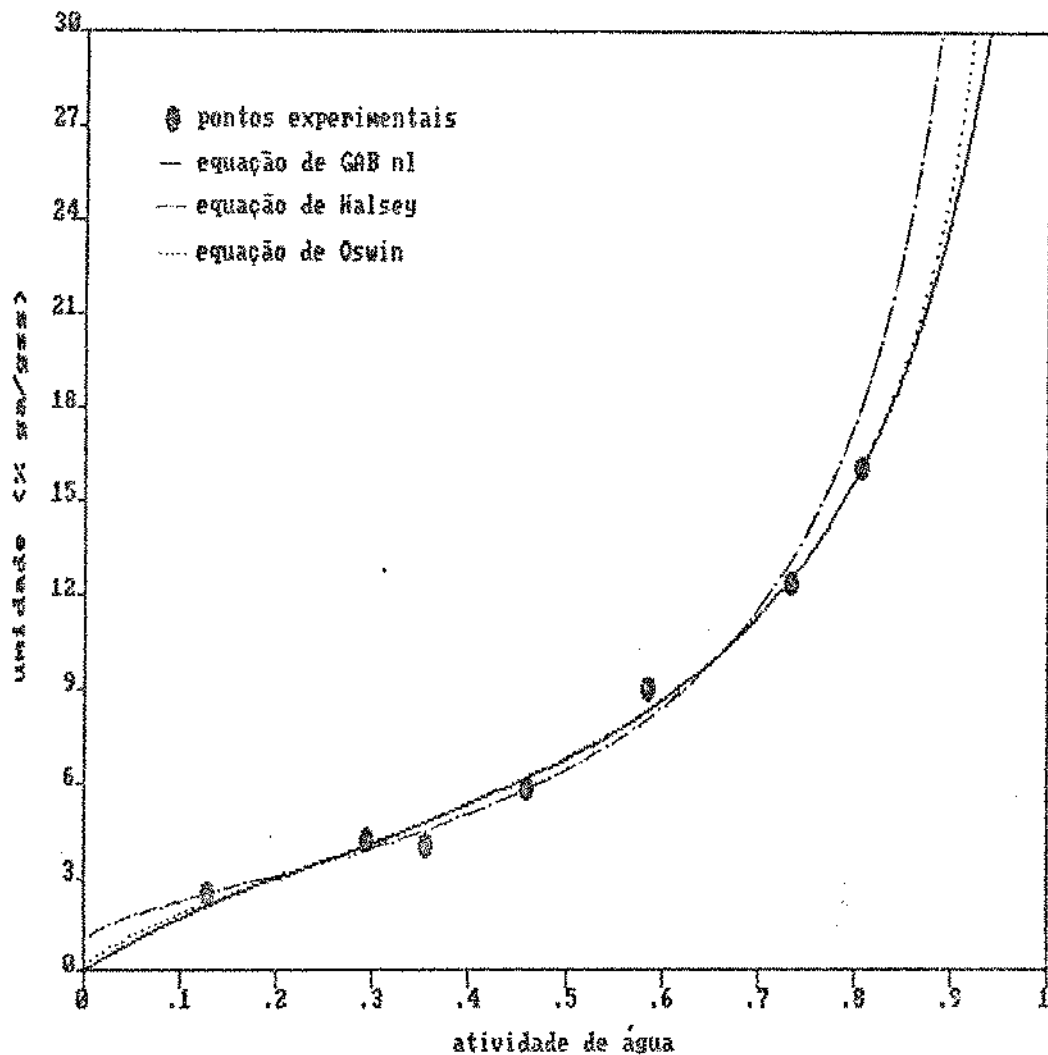


Figura V.13 Isotherma de adsorção de milho normal no estágio de milho verde a 4,5°C, utilizando a equação de GAB não-linear, de Halsey e de Oswin.

Pelas Tabelas V.9 e V.11, pode-se verificar o efeito da temperatura sobre os parâmetros das equações. O aumento da temperatura provocou, para a equação de GAB, a diminuição do valor da monocamada,  $X_m$ , e a elevação de outros dois coeficientes, C e k.

Para a equação de Halsey, ocorreu o decréscimo de seus dois parâmetros, enquanto que para os coeficientes da equação de Oswin, houve um aumento em seus valores.

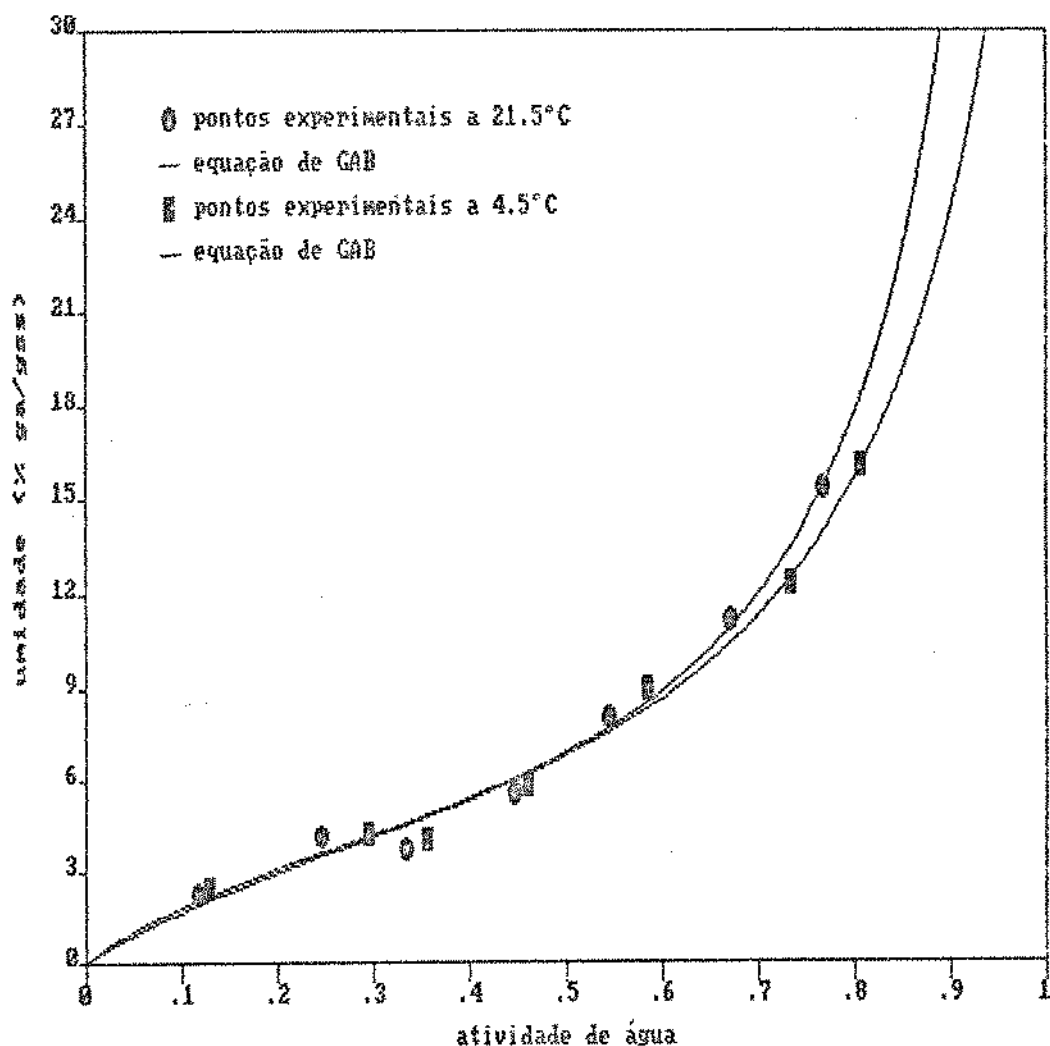


Figura V.14 Comparação das isotermas de adsorção de milho normal no estágio de milho verde a duas temperaturas: 4,5° e 21,5°C, usando a equação de GAB não-linear.

## CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

1. A resistência à transferência de massa no processo de secagem de milho no estágio de milho verde é predominantemente interna. Por isso, o uso de meios que promovam a redução da resistência externa à transferência de massa como, por exemplo, a aplicação da vibração e o aumento de velocidade de entrada do ar aquecido, não produziram nenhum efeito sobre a taxa de secagem. Por outro lado, o grão de milho consiste em uma matriz aquosa protegida por uma fina cutícula de baixa permeabilidade à água, ao contrário da maioria dos vegetais que são fatiados ou cortados antes da secagem a fim de facilitar a migração de água. Este fato também contribuiu para que a resistência à transferência de massa fosse predominantemente interna.

2. A temperatura do ar é a variável de processo que mais influenciou na taxa de secagem. Por exemplo, para atingir uma umidade residual ( $X/X_0$ ) de 0,05, o tempo de secagem para o milho Nutrimaiz à temperatura de 70°C foi a metade do tempo necessário a 50°C. Para o milho normal, o tempo a 70°C foi uma vez e meio menor que a 50 para chegar a mesma umidade residual de 0,05. Para a manutenção da qualidade do milho, recomenda-se uma temperatura máxima do ar de secagem de 70°C.

3. O branqueamento, por imersão em água fervente, do milho no estágio de milho verde não afetou a taxa de secagem.

4. O pré-tratamento de milho em estágio de milho verde por imersão em uma emulsão aquosa fria de oleato de etila (1%) tem pequeno e indefinido efeito sobre a taxa de secagem.

5. O milho colhido no ponto ótimo de maturação, isto é, no ponto ótimo para consumo como milho verde, seca mais rapidamente que o milho que já passou desse ponto. Esta conclusão é apenas para o milho normal.

6. Para a carga de milho Nutrimaiz de até  $3,0 \text{ g/cm}^2$ , não houve nenhuma diferença na taxa de secagem com a variação da velocidade de  $0,6$  para  $1,2 \text{ m/s}$ . Já para a carga de  $6,0 \text{ g/cm}^2$ , a vazão do ar de entrada começa a ter um papel relevante devido a saturação desse ar ao longo do leito profundo.

7. A equação que melhor descreve os dados da curva de equilíbrio é a equação de GAB (Guggenheim - Anderson - deBoer). Se existem recursos computacionais, recomenda-se o uso da equação original (não-linear) ao invés da equação transformada (linear), uma vez que a regressão não-linear fornece diretamente os valores dos parâmetros  $X_m$ ,  $C$  e  $k$ . Apesar da facilidade de computação da equação linearizada, esta possui duas desvantagens: a transformação dos dados medidos conduzem a um peso incorreto aos dados e o intervalo de confiança para as constantes da equação não pode ser obtido diretamente. Os seus desvios padrões devem ser estimados na base da lei de propagação do erro de Gauss.

8. A equação de Page interpreta muito bem os dados de secagem, principalmente quando se utiliza o conceito de teor de umidade de equilíbrio dinâmico. Este valor de umidade é um parâmetro teórico obtido pelo ajuste da equação aos dados experimentais.

9. O modelo das duas resistências de Brunello correlaciona bem os dados de secagem obtidos sob diferentes condições de temperatura.

10. O valor de teor de umidade ótimo para o armazenamento a 21,5°C foi inferior a 5% para o milho Nutrimaiz, estocado em potes de vidro hermeticamente fechado na ausência de luz.

## APÊNDICE A

### REGRESSÃO NÃO-LINEAR DA EQUAÇÃO DE GAB

A equação da isoterma de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) é uma equação de três parâmetros que foi introduzida por VAN DER BERG & BRUIN (1981). Esta apresenta muitas vantagens, em relação a outras isotermas, que são (VAN DER BERG, 1984):

i. ela possui fundamento teórico, uma vez que, basicamente, é um refinamento da teoria de adsorção física de Langmuir e de BET;

ii. fornece uma boa descrição para quase todas as isotermas de alimentos desde atividade de água 0 a 0,90;

iii. tem uma expressão matemática relativamente simples, apropriada a aplicações na engenharia, com apenas três parâmetros;

iv. os parâmetros possuem significado físico que permite a interpretação da isoterma a qual fornece dados relevantes sobre o fenômeno da sorção real;

v. é capaz de descrever uma grande parte, se não todo o efeito da temperatura sobre a isoterma através de uma equação do tipo Arrhenius para um ou dois de seus parâmetros.

Talvez a maior vantagem da equação de GAB seja a sua base teórica comum com o modelo de sorção de BET. A equação de BET é amplamente usada para determinar os valores da monocamada e das áreas da superfície específica do material sorbente. Quando comparada com BET, a equação de GAB fornece muito mais informações. Ela pode ser escrita como:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{Ckav}{(1 - kav)(1 - kav + Ckav)}$$

onde:

$a_v$  = atividade de água

$X$  = teor de umidade de água, ga/gss

$X_m$  = teor de umidade que corresponde a saturação de todos os sítios de adsorção primários por uma molécula de água (antigamente chamado de monocamada na teoria de BET), ga/gss

$C$  = constante de Guggenheim

$$C = c' \exp(H_m - H_n) / RT$$

$H_m$  = calor de sorção da primeira camada sobre os sítios primários

$H_n$  = calor de sorção das multicamadas (que difere do calor de condensação da água pura)

$k$  = fator que corrige as propriedades das moléculas da multicamada com relação ao seio do líquido

$$k = k' \exp(H_l - H_n) / RT$$

$H_l$  = calor de condensação de vapor de água pura

Para a obtenção dos parâmetros da equação de GAB, realizou-se a análise de regressão. Este tipo de análise preocupa-se com o desenvolvimento de uma relação funcional específica (modelo matemático) e a sua confiabilidade estatística e fidedignidade.

Para realizar tal análise, foi utilizado o pacote estatístico SAS (Statistical Analysis System, 1985), um "software"

para análise de dados. Dentro desse "software", foi usado o procedimento não-linear (proc nlin), pois o modelo considerado é uma equação não-linear. É apresentada abaixo uma regressão não-linear utilizada para o milho Nutrimaiz a 21,5°C.

```

OPTIONS LS=72;
DATA GAB;
  INFILE NUTRI;
  INPUT A X;
  LABEL A="ATIVIDADE DE AGUA"
        X="UMIDADE (%BS)";
  A1=A*A;
  A2=A1*A;
  A3=A1*A1;
  OUTPUT;
PROC NLIN;
  PARMS XM=4.2852
        C=13.612
        K=0.9575;
  K1=K*K;
  K2=K1*K;
  K3=K1*K1;
  C1=1-C;
  C2=C-2;
  C3=(C-2)*(C-2);
  C4=(1-C)*(1-C);
  D=1+2*K*C2*A+K1*(C3+2*C1)*A1+2*K2*C2*C1*A2+K3*C4*A3;
MODEL X=XM*C*K*A/(1+K*C2*A+K1*C1*A1);
DER. XM=C*K*A/(1+K*C2*A+K1*C1*A1);
DER. C=XM*K*A*(1-2*K*A+K1*A1)/D;
DER. K=(XM*C*A-XM*C*K1*C1*A2)/D;
OUTPUT OUT=SAIDA
        PREDICTED=PY          U95=U
        RESIDUAL=RY          L95=L;
PROC UNIVARIATE PLOT;
  VAR RY;
PROC PLOT;
  PLOT PY*A="E"          X*A="*"
        U*A="U"          L*A="L"/OVERLAY;
  PLOT (RY)*CPY AD/VREF=0;

```

A seguir são apresentados um resumo das estatísticas resultantes do método dos mínimos quadrados para modelos não-lineares (com explicação de cada termo, WATANABE, 1967) e o gráfico de resíduos.



## NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS

DEPENDENT VARIABLE X

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	564.40872057	188.13624019
RESIDUAL	4	1.00505543	0.25126386
UNCORRECTED TOTAL	7	565.41377600	
(CORRECTED TOTAL)	6	121.02247943	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
XM	4.17293320	0.4028729815	3.054393615	5.291472781
C	15.64293983	9.2881707202	-10.144807373	41.430687038
K	0.96860855	0.03236281378	0.878019542	1.059197558

## ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	XM	C	K
XM	1.0000	-0.8345	-0.9538
C	-0.8345	1.0000	0.7264
K	-0.9538	0.7264	1.0000

DF (grau de liberdade):

Grau de liberdade é um número inteiro e positivo associado a cada uma das somas dos quadrados (modelo, resíduo e total), as quais posteriormente serão definidas.

Esta estatística possibilita efetuar o cálculo matemático correto das estimativas provenientes dos dados, levando em conta os vínculos ou restrições impostas a eles.

Este valor é um parâmetro diretamente relacionado ao método escolhido e ao número de observações do experimento.

DF REGRESSION (grau de liberdade da soma dos quadrados da regressão ou soma de quadrados devido à regressão):

Este valor representa o número de suportes do modelo escolhido, ou seja, o número de parâmetros da equação estimada.

DF RESIDUAL (grau de liberdade da soma dos quadrados do resíduo)

Este valor é obtido pela diferença entre o número de graus de liberdade de regressão e o número de graus de liberdade da soma de quadrados total não corrigida.

DF UNCORRECTED TOTAL (grau de liberdade da soma dos quadrados total não corrigida):

Este valor é o número de observações utilizadas (dados experimentais) para a regressão não-linear.

DF CORRECTED TOTAL (grau de liberdade da soma dos quadrados total corrigida):

Este valor está relacionado com o número de observações (dados experimentais) utilizados para a estimativa dos parâmetros  $X_m$ ,  $C$  e  $k$ , e é igual ao número de observações menos um.

SUM OF SQUARE REGRESSION ( soma dos quadrados devido à regressão):

É a soma dos quadrados das  $n$  distâncias entre o valor predito e a média para um mesmo valor da variável independente ( $x_i$ ).

SUM OF SQUARE RESIDUAL (soma dos quadrados dos resíduos):

É a soma dos quadrados das distâncias entre o valor observado e o valor predito para o mesmo valor da variável independente ( $x_i$ ).

Um valor baixo para a soma dos quadrados dos resíduos pode indicar que o modelo é satisfatório, no entanto, esta condição é apenas necessária e não suficiente. Isto ocorre porque neste valor não é considerado o número de observações (quanto maior o número de observações, maior será esta soma).

SUM OF SQUARE UNCORRECTED TOTAL (soma dos quadrados total não corrigida):

É a soma dos quadrados das  $n$  distâncias entre o valor observado e a média para um mesmo valor da variável independente ( $x_i$ ), isto é, a soma dos quadrados devido à regressão.

SUM OF SQUARE CORRECTED TOTAL (soma dos quadrados total corrigida)

É a soma dos quadrados das distâncias entre o valor observado e a média para um mesmo valor da variável independente ( $x_i$ ), isto é, a soma dos quadrados dos resíduos mais a soma dos quadrados devido à regressão.

MEAN SQUARE REGRESSION (média dos quadrados devido à regressão):

É o valor obtido pela divisão da soma dos quadrados do modelo pelo seu respectivo grau de liberdade. Este valor considera, portanto, o número de suportes, ou seja, o número de parâmetros do modelo.

MEAN SQUARE RESIDUAL (média dos quadrados dos resíduos):

É o valor obtido através da divisão da soma dos quadrados do resíduo pelo seu respectivo grau de liberdade. Este valor considera, portanto, o número de observações e permite um julgamento inicial com relação ao modelo escolhido.

Quanto menor este valor, em relação ao "mean square regression", melhor será o ajuste dos dados experimentais ao modelo escolhido.

PARAMETER ESTIMATE (parâmetros estimados):

São os valores das estimativas dos parâmetros  $X_m$ ,  $C$  e  $k$  do modelo escolhido (equação da isoterma de GAB).

#### ASYMPTOTIC STD. ERROR (desvio padrão assintótico):

É uma das grandezas que caracteriza o espalhamento ou a dispersão de dados.

Supõe-se que, no método em que se baseia esta regressão não-linear, o número de observações tenda a infinito. Na realidade, este desvio padrão é apenas uma estimativa assumindo que a amostragem satisfaça esta suposição.

#### ASYMPTOTIC 95% \_ LOWER AND UPPER CONFIDENCE INTERVAL

São os limites do intervalo de confiança assintótico de 95% que deverão conter o valor real de cada parâmetro  $X_m$ ,  $C$  e  $k$ , isto é, existe uma probabilidade de 95% de que este intervalo contenha o valor real de cada parâmetro considerado.

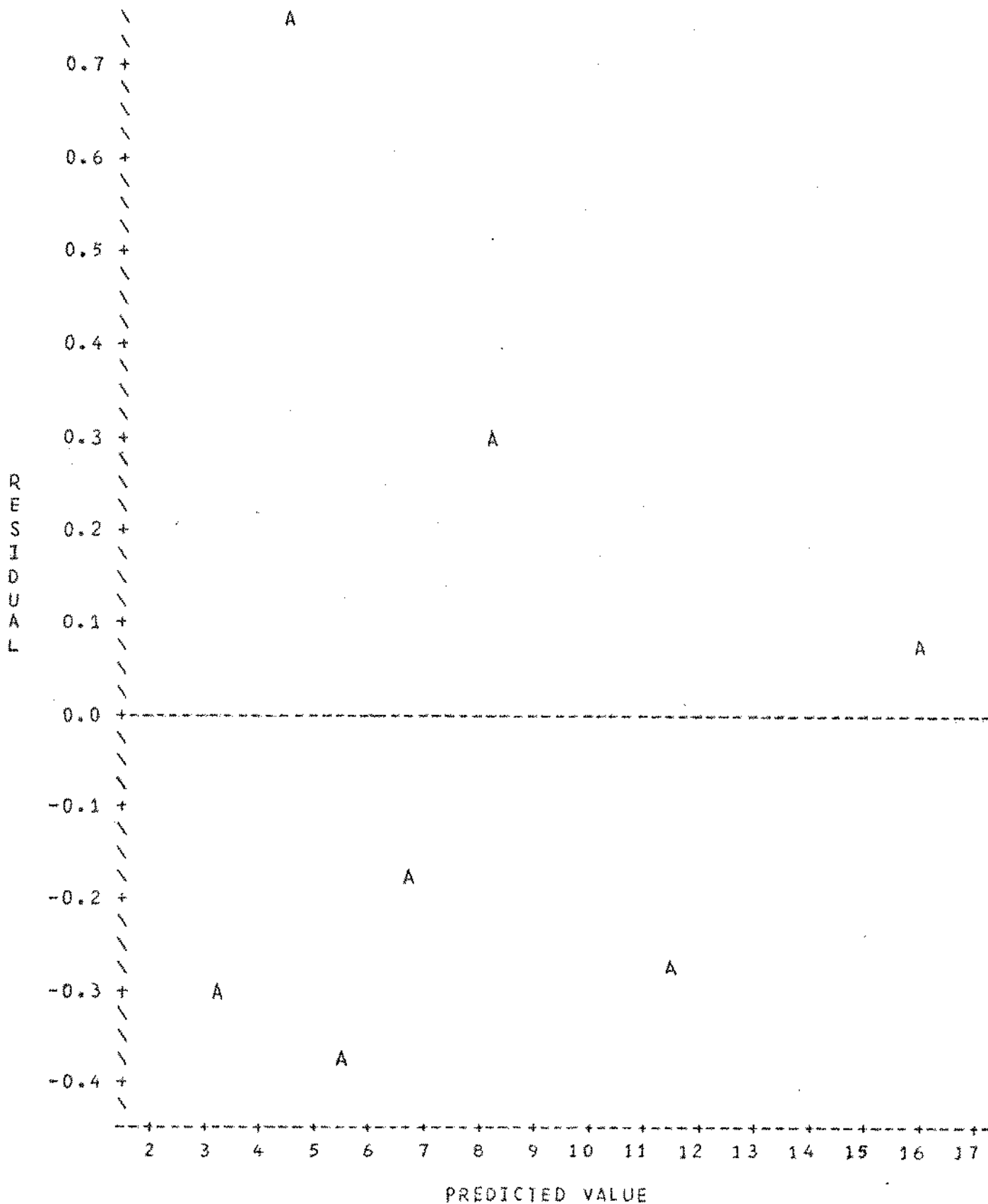
#### ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF PARAMETERS (matriz de correlação assintótica dos parâmetros):

É possível, através desta estatística, analisar a correlação que existe entre os parâmetros dois a dois. Quanto mais próximos os valores estão de um na matriz, maior a correlação entre dois parâmetros.

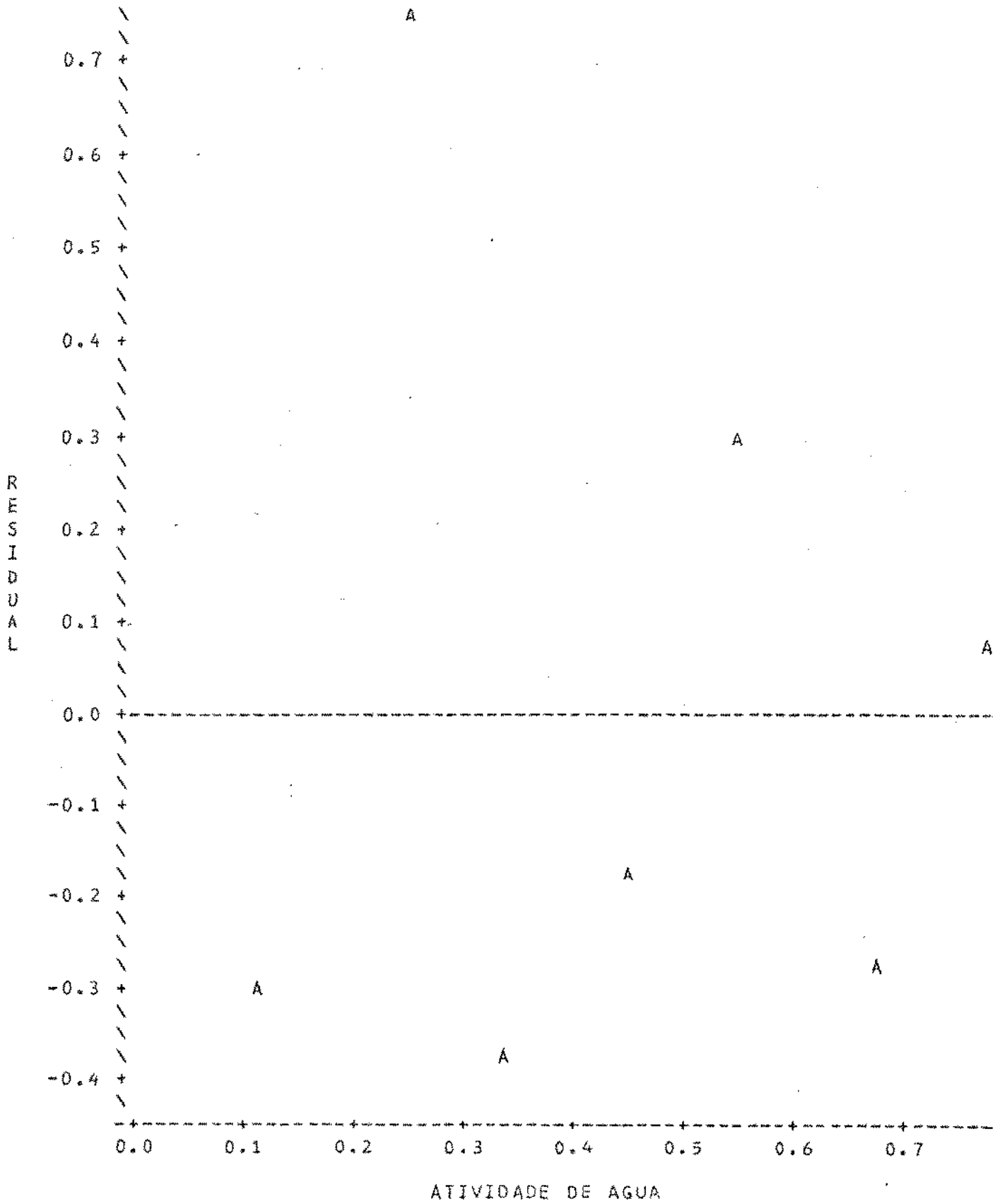
#### PLOT OF $RY \ast PY$ E PLOT OF $RY \ast A$ (gráfico de resíduos contra valores preditos e resíduos contra variável independente):

A interpretação desta estatística revela que quanto mais aleatório for a distribuição dos pontos no gráfico, sem que haja qualquer comportamento tendencioso, maior a garantia de que o ajuste foi satisfatório.

PLDT OF RY\*PY LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



PLOT OF RY\*A LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



## APÊNDICE B

### REGRESSÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE GAB

A equação de GAB apresentada no Apêndice A é uma equação não-linear, intrinsecamente linear, isto é, ela pode ser linearizada, ou seja, pode ser transformada em modelo linear, de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{av}{X} = \alpha av^2 + \beta av + \gamma$$

onde:

$$\alpha = \frac{k}{X} \left[ \frac{1}{C} - 1 \right]$$

$$\beta = \frac{1}{X_m} \left[ 1 - \frac{2}{C} \right]$$

$$\gamma = \frac{1}{X_m C k}$$

Para o cálculo dos coeficientes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  foi feita a regressão linear, usando o procedimento linear (proc reg), presente no pacote estatístico do SAS (Statistical Analysis System, 1985). E para calcular os parâmetros da equação de GAB ( $X_m$ ,  $C$ ,  $k$ ) e seus respectivos desvios padrões, foram utilizadas as equações presentes no Apêndice do artigo de SCHAR & RÜEGG (1986).

A seguir, são apresentados um programa de regressão linear para o milho Nutrimaiz a 21,5°C, bem como um resumo das principais estatísticas resultantes (com explicações de cada termo novo, WATANABE, 1987) e o gráfico de resíduos.

```

OPTIONS LS=72;
DATA GABL;
  INFILE NUTRI;
  INPUT A X;
  LABEL A="ATIVIDADE DE AGUA"
        X="UMIDADE (%BSO)";
  A1=A*A;
  X1=A/X;
OUTPUT;
PROC PRINT;
PROC REG;
  MODEL X1= A A1;
OUTPUT OUT=SAIDA
  PREDICTED=PY      U95=U
  RESIDUAL=RY      L95=L;
PROC UNIVARIATE PLOT;
  VAR RY;
PROC PLOT;
  PLOT PY*A="E"      X1*A="*"
        U*A="U"      L*A="L"/OVERLAY;
  PLOT (RY)*(PY AD)/VREF=0;

```

F MODEL (valor de F do modelo):

Este valor é o resultado da divisão de "mean square model" por "mean square error". Isto testa todo o modelo (depois o ajusta para a média), considerando o comportamento da variável dependente. O valor de F testa a hipótese de que todos os parâmetros são zeros, exceto para o intercepto (coeficiente linear).



ANALYSIS OF VARIANCE

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB>F
MODEL	2	0.0005716109	0.0002858054	10.935	0.0239
ERROR	4	0.0001045492	0.0000261373		
C TOTAL	6	0.00067616			

ROOT MSE	0.005112465	R-SQUARE	0.8454
DEP MEAN	0.05590344	ADJ R-SQ	0.7681
C.V.	9.14517		

PARAMETER ESTIMATES

VARIABLE	DF	PARAMETER ESTIMATE	STANDARD ERROR	T FOR H0: PARAMETER=0	PROB >  T
INTERCEPT	1	0.01794995	0.008454681	2.123	0.1010
A	1	0.19896096	0.04290484	4.637	0.0098
A1	1	-0.206891	0.04692488	-4.409	0.0116

VARIABLE	DF	VARIABLE LABEL
INTERCEPT	1	INTERCEPT
A	1	atividade de agua
A1	1	

PROB > F

É a probabilidade de obter-se um valor de F estatístico maior que o observado, se a hipótese considerada é verdadeira. É a probabilidade da significância.

ROOT MSE

É a raiz quadrada do "mean square error" e é conhecido como o desvio padrão do termo do erro.

DEP MEAN

É a média da amostra da variável dependente.

C. V.

Esta medida é o coeficiente de variação e frequentemente

usada para descrever a quantidade de variação na população. Este é calculado pela divisão do desvio padrão do erro ("root mse") pela média aritmética da variável dependente ("dep mean"), vezes 100. É uma medida adimensional.

#### R-SQUARE

É uma medida entre 0 e 1 que indica a porção da variação total corrigida que é atribuída ao ajuste, ao invés do erro residual. É calculada pela divisão da soma dos quadrados do modelo (SS model) pela soma dos quadrados do total corrigido (SS e total) e é também chamado de coeficiente de determinação. É o quadrado da correlação múltipla, ou seja, o quadrado da correlação entre a variável dependente e os valores preditos.

#### ADJ R-SQR

É uma versão do  $R^2$  que foi ajustada para os graus de liberdade. É calculado como:

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2)(n - 1)/dfe$$

onde dfe é o grau de liberdade do erro.

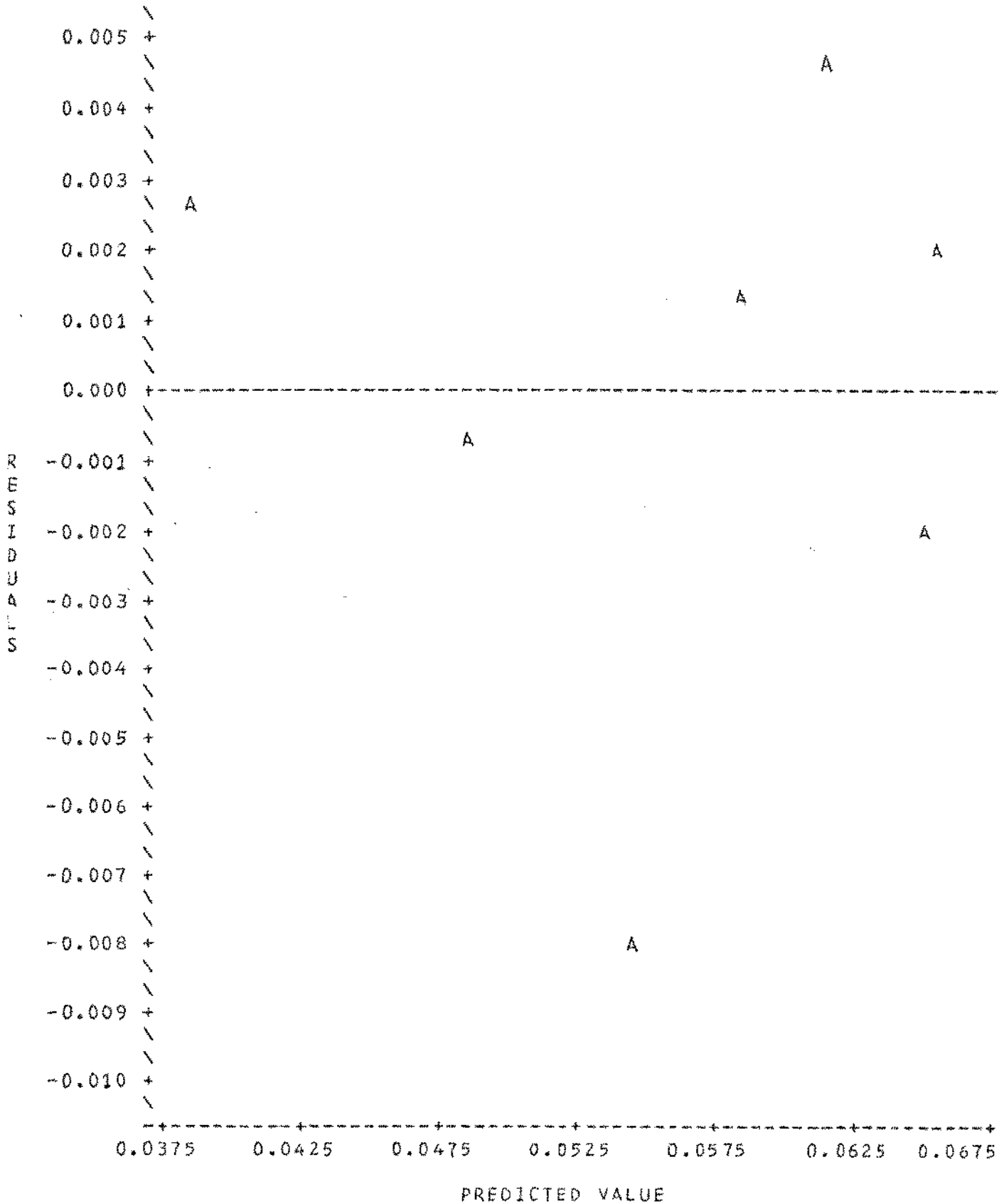
#### T FOR H0: PARAMETER=0

É o valor de t para o teste de hipóteses nulas quando o parâmetro é igual a zero. É obtida pela divisão da estimativa do parâmetro pelo seu desvio padrão.

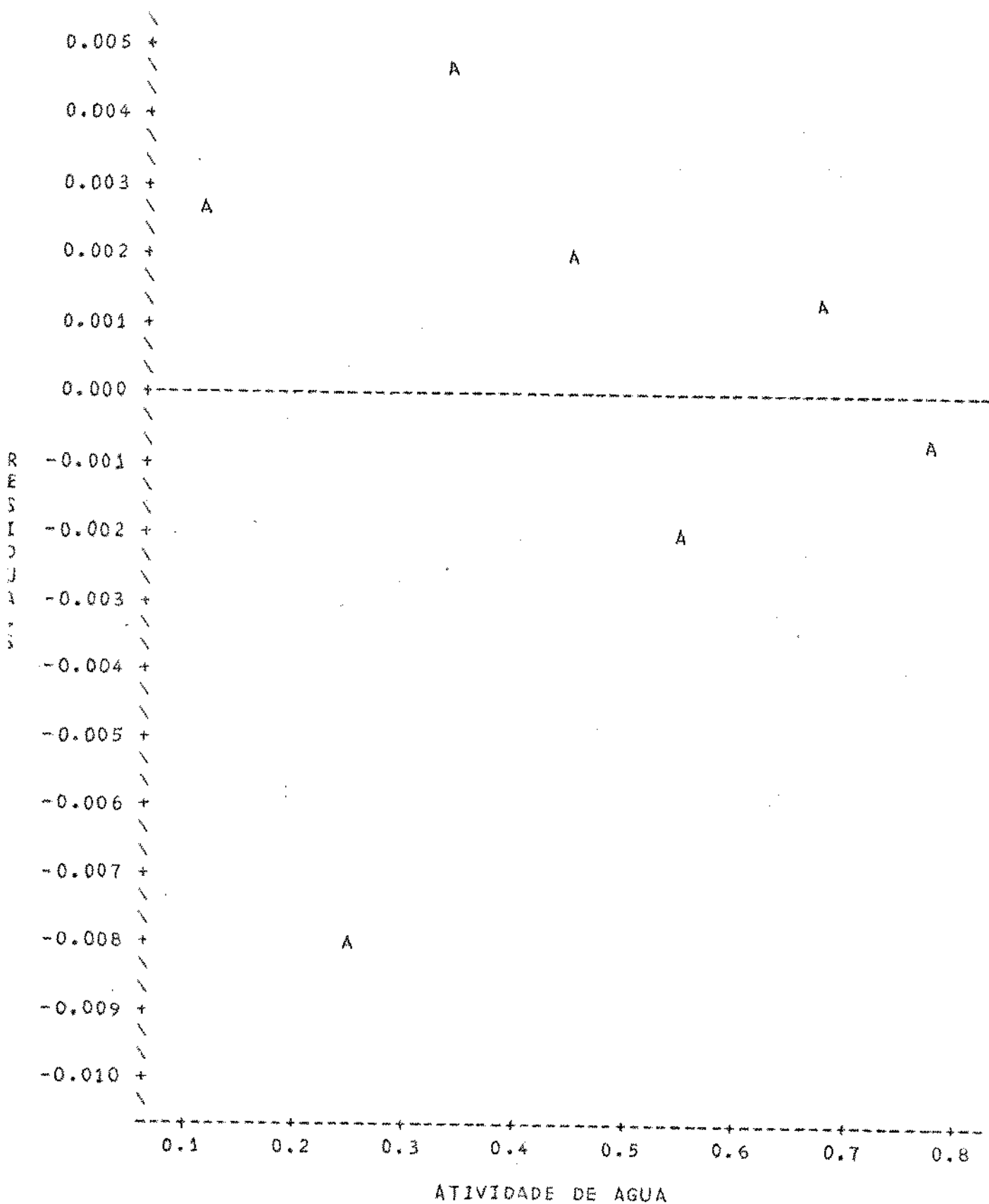
#### PROB > |T|

É a probabilidade que o valor de t teria um valor absoluto maior que o observado, dado que o parâmetro verdadeiro é zero. Desta forma, um valor muito pequeno para esta probabilidade indica que o valor do parâmetro não é provavelmente igual a zero e, portanto, a variável independente contribui significativamente para o modelo.

PLDT OF RY\*PY LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



PLOT OF RY\*A LEGEND: A = 1 OBS, B = 2 OBS, ETC.



Na Figura B1 é apresentado, ainda, o gráfico de  $a_w/X$  contra  $a_w$ , traçado uma equação do segundo grau sobre os pontos, conforme o modelo da equação de GAB linear, para o milho Nutrimaiz a 21,5°C. Por último, é fornecido o programa para o cálculo dos parâmetros da equação de GAB ( $X_m$ ,  $C$ ,  $k$ ) e seus respectivos desvios padrões, a partir das constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da equação de GAB transformada, e um exemplo de aplicação para a milho Nutrimaiz a 21,5°C.

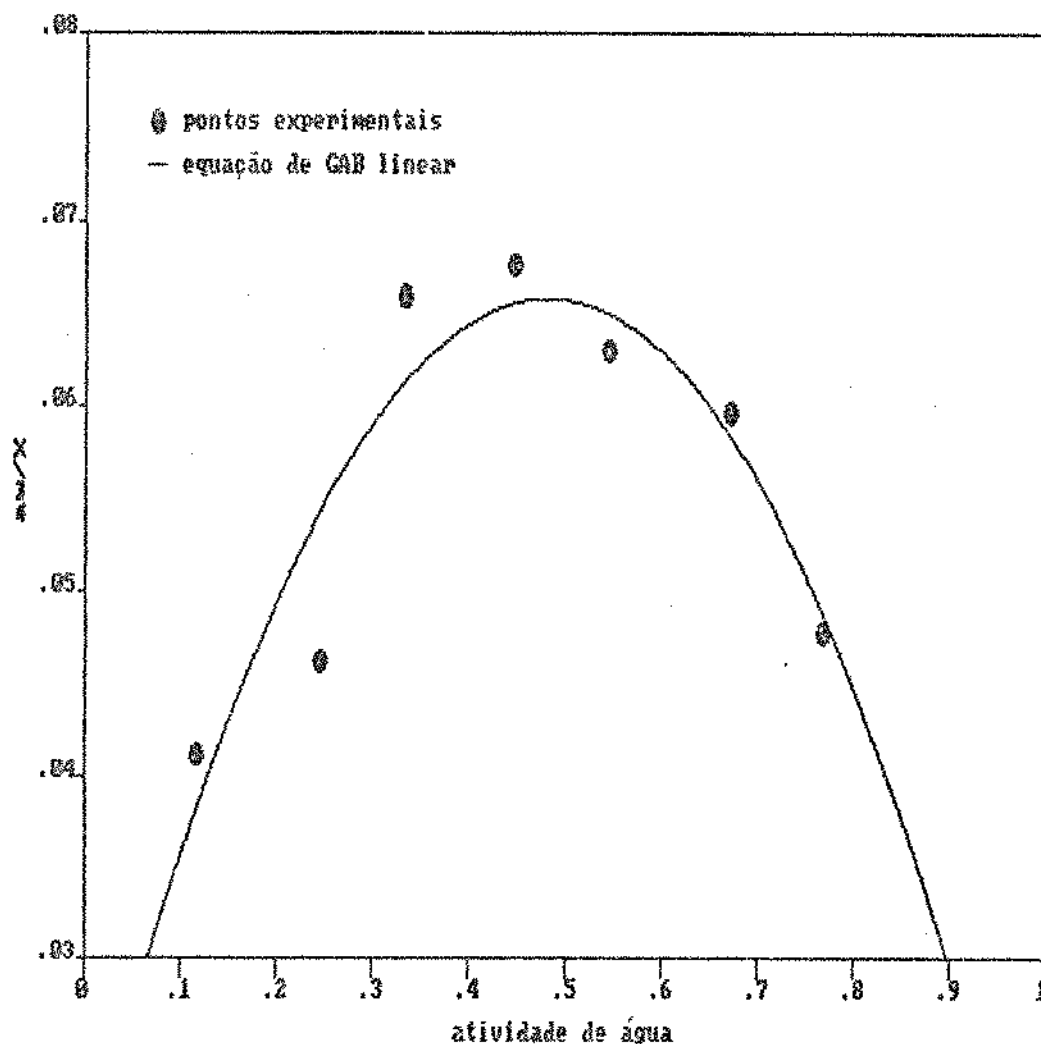


Figura B1 Gráfico de  $a_w/X$  contra  $a_w$  para o milho Nutrimaiz a 21,5°C, traçada pela equação de GAB linear.

```

10 CLS
20 REM PROGRAMA PARA O CALCULO DOS COEFICIENTES DA EQUACAO DE GAB
30 REM (XM, C, k) E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADROES A PARTIR DAS
40 REM CONSTANTES ALPHA, BETA E GAMA DA EQUACAO TRANSFORMADA.
50 REM DO ARTIGO PUBLICADO POR M. RUEGG & W. SCHAR NA REVISTA
60 REM LEBENSH. WISS. U. TECHNOL., v.18, n.4, p.225-229, 1985.
70 REM
80 REM ENTRADA DE DADOS: ALPHA, BETA, GAMA E SEUS DESVIOS PADROES
90 REM
100 INPUT "PRODUTO = "; P$
110 INPUT "ALPHA = "; A
120 INPUT "BETA = "; B
130 INPUT "GAMA = "; G
140 INPUT "DESVIDO PADRAO DE ALPHA = "; SA
150 INPUT "DESVIDO PADRAO DE BETA = "; SB
160 INPUT "DESVIDO PADRAO DE GAMA = "; SG
170 REM
180 REM IMPRESSAO DE DADOS
190 REM
200 LPRINT : LPRINT : V$=STRING$(65,45)
210 LPRINT V$
220 LPRINT TAB(7); "COEFICIENTES DA EQUACAO DE GAB PARA "; P$
230 LPRINT V$ : LPRINT
240 LPRINT TAB(10); "ALPHA = ";
250 LPRINT USING "+#.#####"; A;
260 LPRINT TAB(32); "S(ALPHA) = ";
270 LPRINT USING "#.#####^~~~~"; SA
280 LPRINT TAB(10); "BETA = ";
290 LPRINT USING "##.#####"; B;
300 LPRINT TAB(32); "S(BETA) = ";
310 LPRINT USING "#.#####^~~~~"; SB
320 LPRINT TAB(10); "GAMA = ";
330 LPRINT USING "##.#####"; G;
340 LPRINT TAB(32); "S(GAMA) = ";
350 LPRINT USING "#.#####^~~~~"; SG
360 LPRINT : LPRINT
370 REM
380 REM CALCULO DOS COEFICIENTES XM, C E K
390 REM
400 F = B*B - 4*A*G
410 IF (F < 0) THEN STOP
420 W = SQR (F)
430 V = F*F + 4*A*G*F
440 IF (V < 0) THEN STOP
450 V = SQR (V)
460 XM = 1/F
470 XM = SQR (XM)
480 C = (-F - V)/2/A/G
490 K = (-B +W)/2/G
500 REM
510 REM CALCULO DOS DESVIOS PADROES DE XM, C E K
520 REM
530 SXM = 4 * C*G * SA*SA

```

```

540 SXM = SXM + B*B * SE*SB
550 SXM = SXM + 4 * A*A * SG*SG
560 SXM = SQR (SXM/F/F/F)
570 REM
580 SC = B*B / V - C + 2
590 SC = SC*SC / A/A * SA*SA
600 SC = SC + (B/A/G * (1 + (F + 2*A*G)/V)) ^ 2 * SB*SB
610 SC = SC + ((2 - C + B*B/V) / G) ^ 2 * SG*SG
620 SC = SQR (SC)
630 REM
640 SK = SA*SA / W/W
650 SK = SK + ((B/W - 1)/2/G) ^ 2 * SB*SB
660 SK = SK + ((A/W + K)/G) ^ 2 * SG*SG
670 SK = SQR (SK)
680 REM
690 REM IMPRESSAO DOS RESULTADOS
700 REM
710 LPRINT TAB(13); "Xm = ";
720 LPRINT USING "##.###"; XM;
730 LPRINT TAB(35); "S(XM) = ";
740 LPRINT USING "#.###"; SXM
750 LPRINT TAB(13); "C = ";
760 LPRINT USING "##.###"; C;
770 LPRINT TAB(35); "S(C) = ";
780 LPRINT USING "#.###"; SC
790 LPRINT TAB(13); "k = ";
800 LPRINT USING "##.###"; K;
810 LPRINT TAB(35); "S(K) = ";
820 LPRINT USING "#.###"; SK
830 LPRINT : LPRINT V$
840 STOP
850 END

```

---

COEFICIENTES DA EQUACAO DE GAB PARA MILHO NUTRIMAIZ

---

ALPHA = -0.206891	S(ALPHA) = 0.469249E-01
BETA = 0.198961	S(BETA) = 0.429048E-01
GAMA = 0.017949	S(GAMA) = 0.845468E-02

Xm = 4.286	S(XM) = 0.738
C = 13.580	S(C) = 7.271
k = 0.957	S(K) = 0.269

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, J. R. Application of grain drying theory to the drying of maize and rice. Journal of Agricultural Engineering Research, 5 (4): 363-385, 1980.
- ALVAREZ, P. E. & LEGUES, P. A semi-theoretical model for the drying of Thompson seedless grapes. Drying Technology, 4 (1): 1-17, 1986.
- ALZAMORA, S. M. & CHIRIFE, J. Some factors controlling the kinetics of moisture movement during avocado dehydration. Journal of Food Science, 45 (6): 1649-1651, 1657, 1980.
- ALZAMORA, S. M.; CHIRIFE, J.; VIOLLAZ, P.; VACCAREZZA, L. M. Heat and mass transfer during air drying of avocado. In: MUJUMDAR, A. S. ed. Drying 80. New York, Hemisphere/McGraw-Hill, 1980. v.1, p.247-254.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL. Rio de Janeiro, Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1988. v.48, p.345.
- BARTA, E. J.; LAZAR, M. E.; RASMUSSEN, C. L. Dehydration plant operations. In: VAN ARSDEL, W. B.; COPLEY, M. J.; MORGAN JR, A. I. eds. Food dehydration. 2.ed. Westport, AVI, 1973. v.1, p.231-331.
- BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms In: JOWITT, R; ESCHER, F. E.; HALLSTROM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L.; VOSS, G. eds. Physical properties of foods. London, Applied Science, 1983. p.43-54.



- BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. II. Evaluation of various two-parameters models. Journal of Food Technology, 13 (4): 319- 327, 1978.
- BORNHARDT, C. & VELIZ, M. Aceleramiento del secado de uvas y ciruelas. In: ENCONTRO DE SECAGEM, 5., Lavras, jun. 1985. Anais. s.n.t.
- BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. V. Drying cereal grains. Westport, AVI, 1978. 265p.
- BRUIN, S. & LUYBEN, K. Ch. A. M. Drying of food materials. A Review of Recent Developments. In: MUJUMDAR, A. S. ed. Advances in drying, New York, Hemisphere, 1980. v.1 p.155-206.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60 (2): 309-319, 1938.
- BRUNELLO, G. & NASCIMENTO, C. A. O. Secagem de grãos e cereais: modelo de duas resistências internas. Revista Latinoamericana de Transferência de Calor y Matéria, 3: 15-26, 1979.
- BRUNELLO, G. et al. Verificação de novo modelo aplicável à secagem de cereais: secagem de milho em leite de jorro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1., São Paulo, 1976. s.n.t.
- BURROUGHS, L. F. Dissociable products formed with sulphur dioxide in wine. Journal of the Science of Food and Agriculture, 32 (11): 1140-1141, 1981.
- CALDWELL, J. S.; CULPEPPER, C. W.; HUTCHINS, M. C. Dehydrating sweet corn. Food Packer, 29 (1): 86-89, 1948a.

- CALDWELL, J. S. ; CULPEPPER, C. W. ; HUTCHINS, M. C. Dehydrating sweet corn. Food Packer, 29 (4): 44,46, 1948b.
- CALDWELL, J. S. ; CULPEPPER, C. W. ; HUTCHINS, M. C. Dehydrating sweet corn. Food Packer, 29 (5): 54, 56, 58, 1948c.
- CHINACHOTI, P & STEINBERG, M. Moisture hysteresis is due to amorphous sugar. Journal of Food Science, 51 (2): 453-455, 1986.
- CHIRIFE, J. Diffusional process in the drying of Tapioca Root. Journal of Food Science, 36 (2): 327-330, 1971.
- CHIRIFE, J. & IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorptions isotherms of foods. I. A review. Journal of Food Technology, 13: 159-174, 1978.
- CHITTIENDEN, D. H. & HUSTRULID, A. Determining drying constants for shelled corn. Transactions of the ASAE, 9 (1): 52-55, 1966.
- CHU, S. T. & HUSTRULID, A. Numerical solution of diffusion equation. Transactions of the ASAE, 11 (5): 705-708, 1968.
- DANIELSEN, S. HOVMAND, S. Drying of granulated product in a vibrated fluid bed. In: MUJUMDAR, A. S. ed. Drying 80. New York, Hemisphere/McGraw-Hill, 1980. p.194-199.
- DIETRICH, W. C. ; HUXSOLL, C. C. ; WAGNER, J. R. ; GUADAGNI, D. G. Comparison of microwave with steam or water blanching of corn on the cob. II: Peroxidase inactivation and flavor retention. Food Technology, 24 (3): 293-296, 1970.
- ECKOFF, S. R. & OKOS, M. R. Kinetics of sulfite reaction in corn grain. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34 (2): 239-245, 1986.

- ESCARDINO, A.; RUIZ, F.; MIRA, F. Mecanismo y cinética del secado de maíz en grano con aire caliente. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 11 (4): 541-548, 1971.
- FINZER, J. R. D. Secagem de fatias de cebola em leite vibro-fluidizado. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1984. 134 p. Tese (Mestr) - Universidade Estadual de Campinas.
- FINZER, J. R. D. Desenvolvimento de um secador de leite vibro-jorrado. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1989. 258 p. Tese (Dout) - Universidade Estadual de Campinas.
- FITO, P. J.; SANZ, F. J.; FLORS, A. Secado de salvado de arroz en lecho vibro-fluidizado. I. Estudio de la fluidización. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 15 (2): 220-226, 1975.
- FITO, P. J.; SANZ, F. J.; REQUENI, V. Secado de salvado de arroz en lecho vibro-fluidizado. II. Estudio de la cinética del secado en el periodo de velocidad de secado constante. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 17 (1): 131-139, 1977a.
- FITO, P. J.; SANZ, F. J.; ARANDA, V. Secado del salvado de arroz en lecho vibro-fluidizado. III. Periodo de velocidad de secado decreciente. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 17 (1): 140-148, 1977b.
- FORNELL, A.; BIMBENET, J. J.; ALMIN, Y. Experimental study and modelization for air drying of vegetables products. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 13 (2): 96-100, 1980.
- GABITTO, J. F. & AGUERRE, R. J. Solucion numerica del processo de secado con cambio de volumen. Revista Latinoamericana de Transferencia de Calor y Materia, 9: 231-240, 1985.

- GARNER, R. G.; NELSON, A. I.; HOWARD, L. B. Sweet corn dehydration. I: The falling rate phase. Food Technology, 9 (11): 547-552, 1955a.
- GARNER, R. G.; NELSON, A. I.; HOWARD, L. B. Sweet corn dehydration. II: Quality effects of falling rate phase drying conditions. Food Technology, 9 (11): 553-555, 1955b.
- GEISE, C. E.; HOMEYER, P. G.; TISCHER, R. G. A comparison of three methods for determination of moisture in sweet corn. Food Technology, 5 (6): 250-253, 1951.
- GLENN, T. L. Dynamic analysis of grain drying system. s.l.p. The Ohio State University, 1978. Thesis (Ph.D.) (Univ. Microfilms Publications N\*79-15.977, Ann Arbor, Michigan).
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of Research of the National Bureau of Standards. A: Physics and Chemistry, 81A (1): 89-96, 1977.
- GUPTA, R. & MUJUMDAR, A. S. Aerodynamic and thermal characteristics of vibrated fluid beds \_ A review. In: MUJUMDAR, A. S. ed. Drying 80. New York, Hemisphere/McGraw-Hill, 1980. p. 141-150.
- HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. The Journal of Chemical Physics, 16 (10): 931-937, 1948.
- HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. Transactions of the ASAE, 17 (6): 1167, 1168, 1172, 1974.
- HUKILL, W. V. & SCHMIDT, J. L. Drying rate of fully exposed grain kernels. Transactions of the ASAE, 3 (2): 71-77, 80, 1960.

- HUSTRULID, A. Comparative drying rates of naturally moist, remoisted, and frozen shelled corn. Transactions of the ASAE, 5 (1): 64-67, 1962.
- HUTCHINSON, D. & OTTEN, L. Thin layer air drying of soybeans and white beans. Journal of Food Technology, 18 (4): 507-522, 1983
- HUXSOLL, C. C.; DIETRICH, W. C.; MORGAN JR, A. I. Comparison of microwave with steam or water blanching of corn on the cob. I: Characteristics of equipment and heat penetration. Food Technology, 24 (3): 290-292, 1970.
- IGLESIAS, H. A. & CHIRIFE, J. Equilibrium moisture contents of air dried beef. Dependence on drying temperature. Journal of Food Technology, 11 (6): 565-573, 1976.
- IGLESIAS, H. A. & CHIRIFE, J. An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products. Canadian Institute of Food Science and Techonology Journal, 11 (1): 12-15, 1978.
- IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J.; LOMBARDI, J. L. An equation for correlating equilibrium moisture content. Journal of Food Technology, 10 (3): 289-297, 1975.
- JERGER, E. W.; ZOELLNER, J. A.; TISCHER, R. G. Influence of processing variables on drying rate and quality of dehydrated frozen sweet corn. Food Technology, 6 (5): 200-202, 1953.
- KAPSALIS, J. G. Moisture sorption hysteresis. In: ROCKLAND, L. B. & STEWART, G. F. eds. Water activity: influences on food quality. New York, Academic Press, 1981. p.143-177.
- KING, C. J. Rates of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. Food Technology, 22 (4): 509-515, 1968.

- LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. Food Technology, 22 (3): 15-24, 1968.
- LABUZA, T. P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. Food Technology, 34 (4): 36-41, 1980.
- LABUZA, T. P.; TANNENBAUM, S. R.; KAREL, M. Water content and stability of low-moisture and intermediate-moisture foods. Food Technology, 24 (5): 543-550, 1970.
- LABUZA, T. P.; MIZRAHI, S.; KAREL, M. Mathematical models for optimization of flexible film packaging of foods for storage. Transactions of the ASAE, 15 (1): 150-155, 1972.
- LABUZA, T. P.; ACOTT, K.; TATINI, S. R.; LEE, R. Y. Water activity determination: A collaborative study of different methods. Journal of Food Science, 41 (4): 910-917, 1976.
- LABUZA, T. P.; KAAANANE, A.; CHEN, J. Y. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. Journal of Food Science, 50 (2): 385-391, 1985.
- LEE, Y. C. & HAMMES, J. K. Heat inactivation of peroxidase in corn-on-the-cob. Journal of Food Science, 44 (3): 785-787, 1979.
- LEGAULT, R. R.; TAULBURT, W. F.; MYLNE, A. N.; BRYAN, L. A. Browning of dehydrated vegetables during storage. Industrial and Engineering Chemistry, 39 (10): 1294-1299, 1947.
- LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. I: fruit, vegetables and meat products. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 18 (2): 111-117, 1985a.

- LOMAURO, G. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. II: milk, coffee, tea, nuts, oilseed, spices and starchy foods. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 18 (2): 118-124, 1985b.
- LONCIN, M.; BIMBENET, J. J.; LENGUES, J. Influence of the activity of water on the spoilage of foodstuffs. Journal of Food Technology, 3 (2): 131-142, 1968.
- MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. Journal of Food Engineering, 7: 63-78, 1988.
- MAZZA, G. & LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. Journal of Food Technology, 15 (2): 181-194, 1980.
- MCWEENY, D. J. Sulfur dioxide and the Maillard reaction in food. Progress in Food Nutrition Science, 5: 395-404, 1981.
- MCWEENY, D. J.; KNOWLES, M. E.; HEARNE, J. F. The chemistry of non-enzimic browning in foods and its control by sulphites. Journal of the Science of Food and Agriculture, 25 (6): 735-746, 1974.
- MEIRELLES, A. J. A. Secagem de bagaço de cana em leite fluidizado Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1984 p. 103. Tese (Mestr) - Universidade Estadual de Campinas.
- MISRA, M. K. & BROOKER, D. B. Thin layer and rewetting equations for shelled yellow corn. Transactions of the ASAE, 23 (5): 1254-1260, 1980.
- MISRA, R. N. & YOUNG, J. Numerical solution of simultaneous moisture diffusion and shrinkage during soybean drying. Transactions of the ASAE, 23: 1277- 1282, 1980.

- MUJUMDAR, A. S. Aerodynamics, heat transfer and drying in vibrated fluid beds. In: LATIN AMERICAN HEAT AND MASS TRANSFER CONFERENCE, 1. Argentina, Nov., 1-4, 1982. s.n.t.
- NAVEH, D.; MIZRAHI, S.; KOPELMAN, I. J. Kinetics of peroxidase deactivation in blanching of corn-on-the-cob. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 30 (5): 967-970, 1982.
- NELSON, A. I.; KEMPE, L. L.; NORTON, H. W.; HOWARD, L. B. Studies on the dehydration of sweet corn. Food Technology, 8 (1): 9-14, 1954.
- NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P.; LEGAULT, R. R.; NORTON, H. W. A comparison of through air flow and cross air flow methods for the initial dehydration of sweet corn. Food Technology, 9 (5): 254-259, 1955.
- NEWMAN, A. B. The drying of porous solids. Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 27: 203-220, 310-330, 1931.
- O'CALLAGHAN, J. R.; MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural dryer performance. Journal of Agricultural Engineering Research, 16: 223-224, 1971.
- OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III: The isotherm. J. Chem. Ind., 64: 419, 1946.
- OVERHULTS, D. G.; WHITE, G. M.; HAMILTON, H. E.; ROSS, I. J. Drying soybeans with heated air. Transactions of the ASAE, 16 (1): 112-113, 1973.
- PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. Lafayette, Mechanical Engineering Department, 1949. Thesis (M.S.) - Purdue University, Indiana.



- PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A. S.; STRUMILLO, C. Theory and application of vibrated beds and vibrated fluid beds for drying process. In: MUJUMDAR, A. S. ed. Advances in drying. New York, Hemisphere, 1984. v.3 p.245-306.
- PARRY, J. L. Mathematical modelling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying. A review. Journal of Agricultural Engineering Research, 32: 1-29, 1985.
- PONTING, J. D. & MACBEAN, D. M. Temperature and dipping treatment effects on drying rates and drying times of grapes, prunes and other waxy fruits. Food Technology, 24 (12): 85-88, 1970.
- POULSEN K. P. Optimization of vegetable blanching. Food Technology, 40 (6): 122-129, 1986.
- RADLER, F. The prevention of browning during drying by the cold dipping treatment of sultana grapes. Journal of the Science of Food and Agriculture, 15: 864-869, 1964.
- REYNA, R. D.; CONTRERAS, G. E.; SGARBIERI, V. C.; AMAYA, F. J.; REYES, F. G. R. Composição e valor nutritivo de uma nova variedade de milho (Nutrimaiz) no estágio de milho verde, submetida a diferentes processos de desidratção. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 4 (2): 105-115, 1984.
- RIVA, M. & PERI, C. Etude du sechage des raisins. I: Effect des traitements de modification de la surface sur la cinetique du sechage. Sciences des Aliments, 3 (4): 527-550, 1983.
- RIZVI, S. S. H. & BENADO, A. L. Thermodynamic properties of dehydrated foods. Food Technology, 38 (3): 83-92, 1984.
- ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° to 40°C. Analytical Chemistry, 32 (10): 1375-1376, 1960.

- ROCKLAND, L. B. & NISHI, S. K. Influence of water activity on food product quality and stability. Food Technology, 34 (4): 42, 44-46, 48-51, 59, 1980.
- RODRIGUES-ARIAS, J. Desorption isotherms and drying rates of shelled corn in temperature range of 40°C to 140°C. s.l.p. Michigan State University, 1956. Thesis (Ph.D.) (Univ. Microfilms Publications N°20.216, Ann Arbor, Michigan).
- ROSENTHAL, A. Desenvolvimento de um processo para a produção de flocos de milho verde por desidratação em rolos secadores (drum-dryer). Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1988. 188p. Tese (Mestr) - Universidade Estadual de Campinas
- ROSS, I. J. & WHITE, G.M. Thin layer drying characteristics of white corn. Transactions of the ASAE, 15 (1): 175-176, 1972.
- SALWIN, H. Defining minimum moisture content for dehydrated foods. Food Technology, 13 (10): 594-595, 1959.
- SALWIN, H. & SLAWSON, V. Moisture transfer in combination of dehydrated foods. Food Technology, 13 (12): 715-718, 1959.
- SARAVACOS, G. D. & CHARM, S. E. A study of the mechanism of fruit and vegetable dehydration. Food Technology, 16 (1): 78-81, 1962.
- SAS (Statistical Analysis System) User's Guide. 5.ed. Cary, NC. SAS Institute, 1985. p.575-605, 655-709.
- SCHAR, W. & RÜEGG, M. The evaluation of GAB constants from water vapor sorption data. Lebensmittel Wissenschaft und Technology, 18 (4): 225-229, 1985.

- SCHÖNHAUS, I. Composição e valor biológico das proteínas de quatro variedades de milho (Zea mays L) em dois estágios de maturação. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1980. 88p. Tese (Mestr) - Universidade Estadual de Campinas.
- SCHWIMMER, S. Influence of water activity on enzyme reactivity and stability. Food Technology, 34 (5): 64-74, 82, 1980a.
- SCHWIMMER, S. Sourcebook of food enzymology. Westport, AVI, 1980b. 967p.
- SGARBIERI, V. C.; CONTRERAS, E.; AMAYA, J.; SILVA, W. J.; REYES, F. G. R. Composição e valor nutritivo de quatro cultivares de milho (Zea mays L) em dois estágios de maturação. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2 (2): 180-193, 1982.
- SHARAF-ELDEEN, Y. N.; HAMDY, M. Y.; KEENER, H. M.; BLAISDELL, J. L. Mathematical description of drying fully exposed grains. St Joseph, ASAE, 1979. (ASAE Paper N° 79-3034).
- SHARAF-ELDDEN, Y. N.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A model for ear corn drying. Transactions of the ASAE, 23 (5): 1261-1265, 1271, 1980.
- SHERWOOD, T. K. The drying of solids. I. Industrial and Engineering Chemistry, 21 (1): 12-16, 1929a.
- SHERWOOD, T. K. The drying of solids. II. Industrial and Engineering Chemistry, 21 (10): 976-980, 1929b.
- SILVA, R. Z. M. Avaliação de condições de armazenamento na deterioração da qualidade de fatias de cebolas desidratadas. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1985. 124 p. Tese (Mestr) - Universidade Estadual de Campinas.

- SILVA, W. J.; TEIXEIRA, J. P. F.; ARRUDA, P.; LOVATO, M. B.  
 Nutrimaiz, a tropical sweet maize cultivar of high  
 nutritional value. Maydica 22: 129-136, 1978.
- SINGH, R. P.; BARRE, H. J.; HAMDY, M. Y. Drying spherical porous  
 bodies. Transactions of the ASAE, 15 (2): 338-341, 1972.
- SINZ, R. & LUND, D. B. Effect of vibration on drying rate of food  
 particulates. Process Biochemistry, 6 (5): 27-29, 34, 1974.
- SOKHANSANJ, S.; SINGH, D.; WASSERMAN, J. D. Drying characteris-  
 tics of wheat, barley and canola subjected to repetitive  
 wetting and drying cycles. Transactions of the ASAE, 27  
 (3): 903-906, 914, 1984.
- STEINKRAUS, K. H. & MACDONALD, G. E. Processing quick cooking,  
 dehydrated sweet corn. Food Technology, 21 (8): 84-88, 1967.
- STRUMILLO, C. & PAKOWSKI, Z. Drying of granular products in  
 vibro-fluidized beds. In: MUJUMDAR, A. S. .ed. Drying 80.  
 New York, Hemisphere/McGraw-Hill, 1980. p. 211-226.
- SUAREZ, C. Effectiveness of ethyl oleate dipping, steam blanching  
 and other pretreatments on drying of corn kernels. Lebens-  
mittel Wissenschaft und Technology, 20 (3): 123-127, 1987.
- SUAREZ, C.; LONCIN, M.; CHIRIFE, J. A preliminary study on the  
 effect of ethyl oleate dipping treatment on drying rate of  
 grain corn. Journal of Food Science, 49: 236-238, 1984.
- SYARIEF, A. M.; MOREY, R. V.; GUSTAFSON, R. J. Thin layer drying  
 rates of sunflower seed. Transactions of the ASAE, 27 (1):  
 195-200, 1984.
- TEIXEIRA NETO, R. O. Levantamento e aplicação de isotermas. In:  
 SEMINÁRIO SOBRE ATIVIDADE DE ÁGUA EM ALIMENTOS, 1. Campinas,  
 nov. 4, 5, 6, 1987. Campinas, ITAL, 1987. p.1-17.

- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying: A new model. Transactions of the ASAE, 11 (4): 582-586, 1968.
- TISCHER, R. G.; JERGER, E. W.; KEMPTHORNE, O.; CARLIN, A. F.; ZOELLNER, A. J. Influence of variety on the quality of dehydrated sweet corn. Food Technology, 7 (6): 223-226, 1953.
- TOGEBY, M.; HANSEN, N.; MOSEKILDE, E.; POULSEN, K. P. Modelling energy consumption, loss of firmness and enzyme inactivation in an industrial blanching process. Journal of Food Engineering, 5: 251-267, 1986.
- TOLABA, M. P. & SUAREZ, C. Simulation of the thin-layer drying of corn by means of the diffusion model. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 21 (2): 83-86, 1988.
- TROLLER, J. A. Influence of water activity on microorganisms found in foods. Food Technology, 34 (5): 76-80, 82,83, 1980.
- TROLLER, J. A. & CHRISTIAN, J. H. B. Water activity in food. New York, Academic Press, 1978. 235p.
- TUNG, M. A.; GARLAND, M. R.; MAURER, A. R.; WATSON, T. K. Rheological evaluation of sweet corn maturity. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 7 (1): 1-8, 1974a.
- TUNG, M. A.; GARLAND, M. R.; MAURER, A. R.; WATSON, T. K. Rheological and sensory evaluation of sweet corn maturity. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 7, (2): 136-143, 1974b.
- VACCAREZZA, L. M.; LOMBARDI, J. L.; CHIRIFE, J. Kinetic of moisture movement during air drying of sugar beet root. Journal of Food Technology, 9 (3): 317-327, 1974.

- VAN ARSDEL, W. B. Drying phenomena. In: VAN ARSDEL, W. B.; COPLEY, M. J.; MORGAN JR, A. I. eds. Food dehydration. 2.ed., Westport, AVI, 1973. v.1, p.22-57.
- VAN DEN BERG, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In: MCKENNA, B. M. ed. Engineering and food. London, Elsevier Applied Science, 1984. v.1, p. 311-321.
- VAN DEN BERG, C. & BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: ROCKLAND, L. B. & STEWART, G. F. eds. Water activity: influence on food quality. New York, Academic Press, 1981. p.1-61.
- VETTER, J. L.; NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P. Heat inactivation of sweet corn peroxidase in the temperature range of 210° to 310°F. Food Technology, 12 (5): 244- 247, 1958.
- VETTER, J. L.; NELSON, A. I.; STEINBERG, M. P. Heat inactivation of peroxidase in HTST processed whole kernel corn. Food Technology, 13: 410-413, 1959.
- VIOLLAZ, P. E. & SUAREZ, C. An equation for diffusion in shrinking or swelling bodies. Journal of Polymer Science, 22 (5): 875-879, 1984.
- WATANABE, A. A. Relatório técnico-científico; orient. por José Antonio Dermengi Rios. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1987. 252p. (CNPq, n° do processo 102684/87-1).
- WATSON, E. L.; GARLAND, M. R.; TUNG, M. A.; MAURER, A. R. Dehydrated sweet corn quality. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 12 (1): 1-6, 1978.

- WESTERMAN, P. W.; WHITE, G. M.; ROSS, I. J. Relative humidity effect on the high temperature drying of shelled corn. Transactions of the ASAE, 16 (6): 1136-1139, 1973.
- WHITAKER, T. B.; BARRE, H. J.; HAMDY, M. Y. Theoretical and experimental studies of diffusion in spherical bodies with a variable diffusion coefficient. Transactions of the ASAE, 12 (5): 668-672, 1969.
- WHITE, G. M.; ROSS, I. J.; WESTERMAN, P. W. Drying rate and quality of white shelled corn as influenced by dew point temperature. Transactions of the ASAE, 16 (1): 118-120, 1973.
- WHITE, G. M.; ROSS, I. J.; PONELEIT, C. G. Fully exposed drying of popcorn. Transactions of the ASAE, 24 (12): 466-468, 473, 1981.
- YAMAMOTO, H. Y.; STEINBERG, M. P.; NELSON, A. I. Kinetic studies on the heat inactivation of peroxidase in sweet corn. Journal of Food Science, 27 (2): 113-119, 1982.
- YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions. A review. Journal of Applied Chemistry, 17: 241-245, 1967.