



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE EXPERIMENTAL DO
RECOBRIMENTO DE SEMENTES DE JAMBU (*Spilanthes oleracea*)
EM LEITO FLUIDIZADO**

**Autor: Cristiane Maria Leal Costa
Orientador: Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha
Co-Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Campinas - SP
Abril/2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C823c Costa, Cristiane Maria Leal
Caracterização e análise experimental do
recobrimento de sementes de jambu (*Spilhanthes
oleracea*) em leito fluidizado / Cristiane Maria Leal
Costa. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Sandra Cristina dos Santos Rocha,
Lênio José Guerreiro de Faria.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Atomização. 2. Fluidização. 3. Jambu - Sementes.
4. *Spilhanthes oleracea*. 5. Funções desejabilidade. I.
Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Faria, Lênio José
Guerreiro de. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Characterization and experimental analysis of fluidized bed
coating of jambu seeds (*spilhanthes oleracea*)

Palavras-chave em Inglês: Atomization, Fluidization, Jambu - seeds, *Spilhanthes
oleracea*, Desirability function

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Célio Augusto Gomes de Sousa, Márcio de Alcântara Costa,
Osvaldir Pereira Taranto, Maria Aparecida Silva

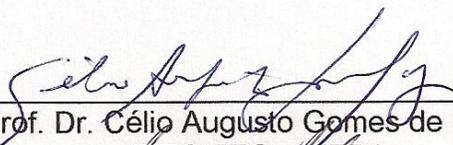
Data da defesa: 30/04/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Cristiane Maria Leal Costa e aprovada em 30 de abril de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



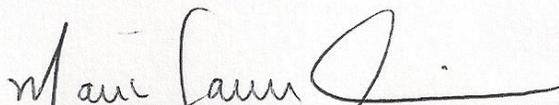
Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha - Orientador
DTF/FEQ – Unicamp



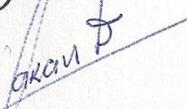
Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
ITEC/FEQ – UFPA



Dr. Eng. Márcio de Alcântara Costa
Companhia Vale do Rio Doce – Vale



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva
DTF/FEQ – Unicamp



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto
DTF/FEQ - Unicamp

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha - Orientadora

*À minha mãe Maria da Consolação Leal Costa
minha grande incentivadora, exemplo de vida,
amor e dedicação. Por me ensinar que sempre
devemos seguir o caminho da honestidade,
sermos pacientes e perseverantes que as
bênçãos de Deus virão em nosso caminho.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pelas pessoas colocadas em meu caminho e fundamentalmente por ter sido misericordioso estando sempre presente em minha vida, guiando meus pensamentos e ações, nos momentos mais difíceis.

À Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha, pela orientação ética e profissional, como também pela amizade e confiança depositada em todos estes anos, mas principalmente por ter acreditado e apoiado a conclusão deste trabalho onde serei eternamente agradecida.

Aos meus pais, Nazareno e Consolação Costa que nunca mediram esforços à minha formação profissional, como também pelo amor e atenção dispensada em todos os instantes de minha vida.

Ao amigo e co-orientador Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, pelas muitas contribuições e sugestões, e principalmente pela sua presença e estímulo constante, pois muito contribuiu à realização desta tese.

Aos meus irmãos, Nazareno Júnior e Lilian Costa por toda amizade, incentivos constantes e por tudo que fizeram e fazem por mim.

Ao Robson Gurjão pela constante presença, carinho e incentivo para a conclusão deste trabalho de tese.

Ao Luiz Felipe, Ana Clara e Luiza Maria, pequenos anjos que Deus colocou em meu caminho, que mesmo tão pequenos e sem saberem, tornaram-se uma motivação para mim.

Aos Profs. Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto e Dra. Maria Aparecida Silva pela criteriosa revisão e sugestões apresentadas no exame de qualificação ao doutorado.

Ao Prof. Dr. José Guilherme Maia pelo incentivo e apoio financeiro para a instrumentação da unidade experimental.

À FEQ/UFPA pela oportunidade e em especial aos professores e amigos Marcos Pinto, Marlice Martelli, Cláudio Orofino, Célio Souza, Samira Carvalho, João Nazareno, Roberto Neves, Emanuel Negrão, Davi Brasil, Augusta Felipe, Shirley Nascimento e Denilson que de alguma forma me apoiaram e/ou contribuíram à realização deste trabalho.

Ao Eng. Químico e amigo Matheus Furtado pelo esforço e dedicação na realização de muitas corridas experimentais e pela amizade sempre presente.

Aos amigos Reimar Lourenço, Aderjane Lacerda e Hellen Flores pelo incentivo constante e pelas muitas trocas de idéias durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Osvaldo, Virginia, Josy, Marta, Mário e Carlos (gaúcho) pela maravilhosa convivência no LFS e pelo incentivo para concluir esta tese de doutorado.

Aos também amigos do Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem Gaby, Suzara, Janaína, Marina, Roberto e Camila que me receberam de braços abertos neste retorno a Unicamp, e propiciaram um ambiente alegre e acolhedor como muitas trocas de idéias e conhecimentos que favoreceram a conclusão desta tese.

À todos os colegas da FEQ/UFPA e do Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) que muito me apoiaram e incentivaram durante esta etapa de minha vida.

Ao Sr. Mario Carneiro da FEA/UFPA pela realização das análises químicas das sementes.

Ao Prof. Dr. Rosinelson Pena da FEA/UFPA pelo empréstimo do equipamento Aqualab para obtenção das isotermas de sorção das sementes de jambu *in natura*.

Aos alunos do Curso de Engenharia Química da FEQ/UFPA Lúcio Barboza Filho, Maria da Conceição Valente e Elza Brandão pela ajuda durante as corridas de fluidodinâmicas/recobrimento e de caracterização física das sementes.

Ao pesquisador da Embrapa-Pará, M. Sc. José Edmar Urano de Carvalho e o funcionário Roberto por disponibilizarem não somente as instalações e equipamentos do Laboratório de Ecofisiologia e Propagação de Plantas, como também pela demonstração de profissionalismo e colaboração na realização do beneficiamento das sementes.

À Dra. Sc. Carmem Célia Costa e ao Dr. Sc. Milton Motta da Universidade Federal Rural da Amazônia pela orientação e auxílio na execução dos ensaios fisiológicos das sementes.

À CAPES pela bolsa concedida.

Aos integrantes da banca examinadora pelas inestimáveis sugestões e pela correção do texto, que certamente, muito contribuíram para ajudar-me.

RESUMO

O jambu (*Spilanthes oleracea*) é uma planta herbácea nativa da região amazônica, da família Compositae, e tem seu cultivo difundido entre os pequenos produtores do nordeste do Estado do Pará. É uma hortaliça rica em elementos nutritivos como ferro, e ainda possui as vitaminas B1, B2, niacina, vitamina C, vitamina A e cálcio. Vale ressaltar que o jambu está atualmente despertando interesse científico e industrial devido as suas potencialidades econômicas. Nas últimas décadas, o desenvolvimento dos processos de recobrimento de partículas tem possibilitado a diversos setores da indústria e da agricultura a obtenção de resultados satisfatórios. As finalidades desses processos vão desde a correção de imperfeições estéticas e aumento de tamanho de partícula até o controle da liberação de substâncias químicas. O processo de recobrimento de sementes consiste em revestir totalmente a superfície da partícula com substâncias aderentes, que podem apresentar-se puras ou em mistura com materiais ativos e/ou inertes, melhorando a aparência, aumentando o tamanho e peso, facilitando a distribuição e o manuseio das sementes, especialmente aquelas muito pequenas e/ou irregulares. O objetivo deste trabalho foi efetuar a caracterização física e contribuir com o desenvolvimento do processo de recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado. Planejamento experimental e análise estatística dos resultados foram empregados para quantificar a influência da vazão da suspensão de recobrimento (W_s) e da vazão do ar de entrada (W_{ar}), sobre a eficiência de recobrimento (η), crescimento relativo das partículas (ϕ), perdas por elutrição (P_E) e germinação (G). A estimativa do ponto ótimo de operação foi determinada em função das variáveis de entrada aplicando o conceito de deseabilidade global. Observou-se que as variáveis W_s e W_{ar} , dentro da faixa estudada, influenciaram nas respostas consideradas. Dentre as condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Deseabilidade é quando W_s é deslocada para o nível médio (6,4 mL/min) e W_{ar} para o mínimo (0,89 kg/s), obtendo assim 45,1% para η ; 26,7% para ϕ ; 82,4% para G e 46,5% para P_E . Foram também determinadas as propriedades físicas e termodinâmicas das sementes de jambu *in natura*, submetidas ao processo de adsorção e dessorção de umidade nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. Os dados experimentais foram avaliados usando seis diferentes modelos matemáticos. O calor isostérico e a entropia diferencial foram estimados através das relações de Clausius-Clapeyron e Gibbs-Helmholtz, respectivamente. O modelo GAB modificado apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Constatando-se um decréscimo gradual do calor molar de sorção com o aumento da umidade até valores próximos ao calor latente de vaporização da água pura, tornando-se assintótico quando o conteúdo de umidade de equilíbrio de 10%bs é alcançado. A teoria da compensação entalpia-entropia foi aplicada com sucesso às isotermas e indica que o mecanismo de sorção de umidade das sementes de jambu *in natura* pode ser considerado como controlado pela entalpia. Além disso, a análise do comportamento higroscópico das sementes recobertas mostrou claramente a proteção do recobrimento sobre as sementes de jambu, indicando que as sementes recobertas apresentam maior estabilidade higroscópica que as sementes nuas, e que o recobrimento atua como uma barreira à transferência de vapor d'água entre as sementes e o ambiente externo, controlando desta forma o processo de adsorção de umidade e favorecendo o manuseio e a armazenagem segura.

ABSTRACT

Jambu (*Spilanthes oleracea*) is an Amazon native herbaceous plant, from the Compositae family, and its crops are spread among small producers of the northeast of the State of Pará. It is a vegetable with many nutrients such as iron, vitamins B1, B2, C, A, niacine, and calcium. It is noteworthy that the jambu seeds present great scientific and industrial interest due to their economic potential. In the last decades, the development of particle coating and granulation processes has allowed several sectors of the industry and agriculture to reach satisfactory results. The objectives of these processes are correction of esthetic imperfections, the increase of particle size and the control of the release of chemicals. The coating process consists of a total overlay of the particle surface with adherent substances, which may be pure or mixed with active and/or inert materials. This process improves the appearance, handling and transport of the seeds, and it also increases size and weight of the particles, especially the tiny and/or irregular ones. The objectives of this work were to perform the physical characterization and to contribute to the development of the coating of jambu seeds in fluidized bed. The experimental design technique and the statistical analysis of the results were realized and the effects of independent variables coating suspension flow rate (W_s) and fluidization air flow rate (W_{ar}) on the responses coating efficiency (η), particle relative growth (φ), losses by elutriation (P_E) and germination (G) were evaluated. The optimal operational point was determined as function of the entrance variables applying the concept of global desirability. Results showed that W_s and W_{ar} , within the range studied, had significant influence on the responses considered. Among the conditions established in this work, the optimal value of the Desirability Function is obtained when W_s is displaced to the average level (6,4 mL/min) and W_{ar} to the minimum (0.89 kg/s), resulting in: 45.1% for η , 26.7% for φ , 82.4% for G and 46.5% for P_E . Experimental data on the sorption isotherms of jambu seeds were used to determine thermodynamic functions at 20, 30 and 40°C. Six mathematical models were applied to analyze the experimental data. The modified GAB model showed the best fitting to the experimental data. The desorption and adsorption isosteric heat and differential entropy were determined by applying Clausius-Clapeyron and Gibbs-Helmholtz equation, respectively. The moisture vaporization heat in jambu seeds decreased with increase in moisture content and approached the latent heat of pure water and became asymptotic as moisture content of 10% (b.d) was approached. The enthalpy-entropy compensation theory was applied to the isotherms, indicating that they are enthalpy-controlled. In addition, analysis of the hygroscopic behavior of the coated seeds showed a clear protective coating on the seeds of jambu, and indicated that the coated seeds adsorbed less moisture than jambu seeds *in natura*, showing that the coating layer acts as a barrier to the transfer of water vapor between the seeds and the external environment, thus controlling the process of moisture adsorption and promoting the safe handling and storage.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURA.....	xix
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE JAMBU (<i>Spilhanthes oleracea</i>).....	5
2.2. TECNOLOGIA DE SEMENTES.....	9
2.2.1. Considerações gerais.....	9
2.2.2. Qualidade das sementes.....	10
2.2.2.1. Fatores que afetam a qualidade das sementes.....	11
2.2.2.2. Avaliação da qualidade das sementes.....	12
2.3. ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DA ÁGUA EM BIOMATERIAIS.....	13
2.3.1. Determinação experimental de isotermas de sorção.....	18
2.3.2. Descrição matemática de isotermas de sorção.....	19
2.3.3. Propriedades termodinâmicas de sorção.....	25
2.4. ASPECTOS GERAIS DA FLUIDIZAÇÃO.....	26
2.4.1. Regimes de fluidização.....	27
2.4.2. Classificação do tipo de partícula.....	29
2.4.3. Parâmetros fluidodinâmicos.....	31
2.4.3.1. Porosidade de mínima fluidização e expansão do leito.....	31
2.4.3.2. Velocidade de mínima fluidização e queda de pressão no leito.....	32
2.4.4. Velocidade Terminal e Caracterização dos Regimes de Fluidização	40
2.5. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS.....	42
2.5.1. Mecanismos de crescimento de partículas.....	45
2.5.2. Recobrimento de partículas em leito fluidizado.....	52
2.5.3. Tecnologia de tratamento de sementes.....	56
2.6. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS.....	60
2.6.1. Otimização de processos: Função desejabilidade.....	61

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
3.1. MATERIAIS.....	64
3.1.1. Partículas.....	64
3.1.2. Caracterização das partículas.....	65
3.1.2.1. Propriedades físicas.....	66
3.1.2.2. Propriedades qualitativas.....	68
3.1.2.3. Composição centesimal.....	69
3.1.3. Materiais de recobrimento.....	70
3.1.4. Equipamento experimental.....	72
3.1.4.1. Leito fluidizado.....	72
3.1.4.2. Placa distribuidora do gás.....	74
3.1.4.3. Linha do gás de fluidização.....	74
3.1.4.4. Ciclone.....	76
3.1.4.5. Sistema de atomização.....	76
3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	77
3.2.1. Procedimento experimental.....	77
3.2.2. Ensaio preliminares.....	78
3.2.2.1. Condições operacionais.....	78
3.2.3. Estudo da fluidodinâmica do processo.....	80
3.2.3.1. Parâmetros fluidodinâmicos na mínima fluidização.....	80
3.2.3.2. Análise da fluidização na qualidade física e fisiológica das sementes de jambu.....	81
3.2.4. Processo de recobrimento.....	82
3.2.5. Planejamento de experimentos para os ensaios de recobrimento.....	83
3.2.6. Cálculo da eficiência de recobrimento e crescimento da partícula.....	85
3.2.7. Cálculo das perdas por elutrição e aderência ao leito.....	85
3.2.8. Avaliação da qualidade da semente.....	86
3.2.9. Higroscopicidade das sementes de jambu.....	86
3.2.9.1. Obtenção experimental das isotermas de sorção de umidade para as sementes de jambu <i>in natura</i>	86
3.2.9.2. Obtenção experimental das isotermas de adsorção de umidade para as sementes de jambu recobertas.....	87
3.2.9.3. Análise dos dados experimentais de sorção de umidade.....	88

3.2.9.4. Propriedades termodinâmicas de sorção.....	90
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUALITATIVA DAS SEMENTES DE JAMBU.....	93
4.1.1 Resultados da caracterização física.....	93
4.1.2 Resultados das propriedades qualitativas.....	94
4.2. FORMULAÇÕES PARA SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO.....	96
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E REOLÓGICA DA SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO.....	98
4.4. COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO.....	99
4.4.1. Isotermas de sorção de sementes de jambu <i>in natura</i>.....	99
4.5. ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA DAS SEMENTES DE JAMBU.....	115
4.5.1. Influência de diferentes cargas nos parâmetros fluidodinâmicos.....	115
4.5.2. Cálculo da velocidade terminal e identificação dos regimes de fluidização.....	123
4.6. INFLUÊNCIA DA FLUIDIZAÇÃO NA QUALIDADE FÍSICA E FISIOLÓGICA DAS SEMENTES DE JAMBU.....	124
4.6.1. Análise da variável de resposta X_f/X_0.....	127
4.6.2. Análise da variável de resposta G.....	129
4.6.3. Análise da variável de resposta IVG.....	130
4.7. ANÁLISE DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO.....	133
4.7.1. Modelo para a eficiência de recobrimento (η).....	137
4.7.2. Modelo para o crescimento das partículas (ϕ).....	139
4.7.3. Modelo para perdas por elutriação (P_E).....	141
4.7.4. Modelo para germinação (G).....	143
4.8. OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES.....	144
4.9. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DAS SEMENTES RECOBERTAS.....	150
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	155
5.1. CONCLUSÕES.....	155
5.2. SUGESTÕES.....	158
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
APÊNDICE A.....	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fórmula química do <i>espilantol</i> (CAS 25394-57-4).....	6
Figura 2.2	Jambu (<i>Spilanthes oleracea</i>).....	7
Figura 2.3	<i>Thecaphora spilanthos</i> sobre jambu; A – Planta com sintomas; B – Galha na região do colo.....	8
Figura 2.4	Formas características das isotermas de sorção.....	16
Figura 2.5	Histerese no processo de sorção de umidade em biomateriais.....	17
Figura 2.6	Teoria do tinteiro para a histerese.....	17
Figura 2.7	Vários tipos de contato sólido-fluido.....	28
Figura 2.8	Diagrama de Geldart para classificação de partículas.....	30
Figura 2.9	Curva típica de fluidização para partículas médias e de tamanho uniforme.....	35
Figura 2.10	Curva fluidodinâmica para leitos homogêneos e de misturas binárias.....	36
Figura 2.11	Diagrama para estimar a velocidade terminal de partículas.....	40
Figura 2.12	Diagrama utilizado para estimar os regimes de fluidização a partir de u_t^* e d_p^*	41
Figura 2.13	Comportamento da liberação de um componente ativo em função do tempo.....	43
Figura 2.14	Mecanismo de formação de camadas (a) e coalescência (b) na granulação.....	46
Figura 2.15	Mecanismo de crescimento de partículas usando um granulador de grande cisalhamento.....	47
Figura 2.16	Mecanismo de colisão gota-partícula.....	51
Figura 3.1.	Sementes de jambu <i>in natura</i> sobre uma folha de papel milimetrado.....	65
Figura 3.2.	Esquema do sistema experimental em leito fluidizado.....	73
Figura 3.3.	Detalhes do dimensionamento do leito fluidizado.....	73
Figura 3.4.	Disposição dos furos na placa distribuidora de gás.....	74
Figura 3.5.	Velocidade do ar de fluidização obtidas com anemômetro <i>versus</i> Equação 3.4.....	75
Figura 3.6.	Cilcone <i>Lapple</i> instalado no leito fluidizado.....	76
Figura 3.7.	Bomba peristáltica.....	77
Figura 3.8.	Bico atomizador.....	76
Figura 3.9.	Aspecto do leito fluidizado utilizado no recobrimento de sementes de jambu.....	78
Figura 3.10.	Diagrama esquemático do DVS.....	88
Figura 4.1.	Diagrama para classificação das sementes de jambu, segundo Geldart (1973).....	94

Figura 4.2.	Imagem da semente de jambu <i>in natura</i> pelo método MEV – 50X.....	95
Figura 4.3.	Curva de fluxo e viscosidade, ajustado ao modelo de Herschell-Bukley, para suspensão de recobrimento.....	98
Figura 4.4.	Histerese para a suspensão de recobrimento.....	99
Figura 4.5.	Efeito da temperatura na adsorção de sementes de jambu <i>in natura</i>	106
Figura 4.6.	Efeito da temperatura na dessorção de sementes de jambu <i>in natura</i>	106
Figura 4.7.	Histerese das isotermas de sorção a 20°C para as sementes de jambu <i>in natura</i>	108
Figura 4.8.	Histerese das isotermas de sorção a 30°C para as sementes de jambu <i>in natura</i>	108
Figura 4.9.	Histerese das isotermas de sorção a 40°C para as sementes de jambu <i>in natura</i>	109
Figura 4.10.	Calor isostérico líquido de sorção para sementes de jambu <i>in natura</i>	110
Figura 4.11.	Entropia diferencial de sorção para sementes de jambu <i>in natura</i>	112
Figura 4.12.	Relação entalpia-entropia para a dessorção e adsorção de umidade em sementes de jambu <i>in natura</i>	113
Figura 4.13.	Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 100g.....	115
Figura 4.14.	Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 400g.....	116
Figura 4.15.	Influência da carga de sementes de jambu na velocidade de mínima fluidização....	118
Figura 4.16.	Comportamento fluidodinâmico de sementes de jambu para a carga de 100g.....	120
Figura 4.17.	Altura do leito de sementes jambu em função da velocidade do gás para a carga de 100g.....	121
Figura 4.18.	Porosidade do leito de sementes jambu em função da velocidade do gás para a carga de 100g.....	121
Figura 4.19.	Diagrama de Pareto para avaliar a influência do processo de fluidização nas características físicas e fisiológicas das sementes de jambu.....	125
Figura 4.20.	Valores preditos e observados para a variável de resposta X_f/X_o	129
Figura 4.21.	Valores preditos e observados para a variável de resposta IVG.....	132
Figura 4.22.	Diagrama de Pareto para avaliar a influência do processo de recobrimento nas sementes de jambu.....	135
Figura 4.23.	Semente de jambu sem recobrimento.....	137
Figura 4.24.	Sementes recobertas na condição da corrida 2 ($W_s = 7\text{mL/min}$ e $W_{ar} = 0,89\text{ kg/s}$)	137
Figura 4.25.	Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta η	139
Figura 4.26.	Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta ϕ	140
Figura 4.27.	Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta P_E	142

Figura 4.28. Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta G.....	144
Figura 4.29. Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade.....	146
Figura 4.30. Superfície de resposta da função desejabilidade do processo de recobrimento de sementes de jambu.....	147
Figura 4.31. MEV da semente <i>in natura</i>	148
Figura 4.32. MEV das sementes recobertas na condição da corrida 2 ($W_s = 7\text{mL/min}$ e $W_{ar} = 0,89$ kg/s).....	148
Figura 4.33. MEV de sementes recobertas na condição da corrida 3 ($W_s = 5\text{mL/min}$ e $W_{ar} = 1,34$ kg/s).....	149
Figura 4.34. MEV da semente recoberta e seccionada (corrida 2).....	149
Figura 4.35. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção a 30°C de sementes de jambu recobertas.....	152
Figura 4.36. Isoterma de adsorção para sementes de jambu <i>in natura</i> e recobertas a 30°C	153
Figura A1. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 20°C de sementes de jambu <i>in natura</i>	177
Figura A2. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 30°C de sementes de jambu <i>in natura</i>	178
Figura A3. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 40°C de sementes de jambu <i>in natura</i>	179
Figura A4. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 150g.....	180
Figura A5. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 300g.....	180
Figura A6. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 500g.....	181
Figura A7. Distribuição dos resíduos para a resposta X_f/X_o	182
Figura A8. Distribuição dos resíduos para a resposta IVG.....	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Análise química do jambu em g/100g.....	5
Tabela 2.2	Teor de espilantol no óleo essencial e composição dos compostos antioxidantes nas partes aéreas do jambu cultivado sob adubação mineral e orgânica.....	9
Tabela 2.3	Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes.....	21
Tabela 2.4	Correlações da literatura para estimar velocidade de mínima fluidização.....	34
Tabela 2.5	Publicações relacionadas a fluidodinâmica em leito fluidizado.....	37
Tabela 2.6	Representação da distribuição de líquido na superfície das partículas.....	49
Tabela 2.7	Publicações relacionadas ao recobrimento em leito fluidizado.....	53
Tabela 2.8	Valores escalonados de d ou D	63
Tabela 3.1	Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso.....	67
Tabela 3.2	Modelos da literatura utilizados para a determinação da velocidade de mínima fluidização.....	81
Tabela 3.3	Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para a análise do processo de fluidização.....	82
Tabela 3.4	Matriz de experimentos para a análise do processo de fluidização.....	82
Tabela 3.5	Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos do processo de recobrimento das sementes de jambu.....	84
Tabela 3.6	Matriz de experimentos para o processo de recobrimento das sementes de jambu..	84
Tabela 3.7	Modelos tri-paramétricos utilizados para avaliar as isotermas de sorção.....	89
Tabela 4.1	Caracterização física de sementes de jambu <i>in natura</i>	93
Tabela 4.2	Características qualitativas das sementes de jambu <i>in natura</i>	94
Tabela 4.3	Resultados da composição centesimal das sementes de jambu.....	95
Tabela 4.4	Suspensões de recobrimento utilizadas nos ensaios preliminares.....	96
Tabela 4.5	Valores dos coeficientes lineares e parâmetros dos modelos de Casson, Herschell-Bukley e Robertson-Stiff.....	99
Tabela 4.6	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de jambu <i>in natura</i> , obtidos por adsorção.....	100
Tabela 4.7	Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de jambu <i>in natura</i> , obtidos por dessorção.....	101

Tabela 4.8	Conteúdo de umidade da monocamada, para diversos produtos agrícolas, estimado a partir do modelo GAB.....	103
Tabela 4.9	Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostérico integral de sorção de sementes de jambu.....	111
Tabela 4.10	Modelos matemáticos para a descrição das entropias diferenciais de sorção de sementes de jambu.....	113
Tabela 4.11	Parâmetros característicos obtidos pela relação entalpia-entropia para sementes de jambu.....	114
Tabela 4.12	Velocidade de mínima fluidização experimental e calculada por correlações.....	117
Tabela 4.13	Parâmetros fluidodinâmicos para as diferentes cargas de semente de jambu.....	118
Tabela 4.14	Índice de fluidização.....	119
Tabela 4.15	Modelos polinomiais para a estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos H_{mf} e ε_{mf}	122
Tabela 4.16	Porosidade de mínima fluidização experimental e estimada por correlação.....	122
Tabela 4.17	Regimes de fluidização para as velocidades operacionais.....	123
Tabela 4.18	Matriz de experimentos com os resultados experimentais para a análise da fluidização nas características físicas e fisiológicas das sementes de jambu.....	124
Tabela 4.19	Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta X_f/X_o	127
Tabela 4.20	Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta G.....	130
Tabela 4.21	Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta IVG.....	131
Tabela 4.22	Matriz de experimentos e resultados das variáveis de resposta para o processo de recobrimento.....	133
Tabela 4.23	Análise de variância para a variável de resposta eficiência do processo (η).....	138
Tabela 4.24	Análise de variância para a variável de resposta crescimento da partícula (ϕ).....	140
Tabela 4.25	Análise de variância para a variável de resposta perdas por elutriação (P_E).....	142
Tabela 4.26	Análise de variância para a variável de resposta germinação (G).....	143
Tabela 4.27	Parâmetros utilizados na otimização das respostas do recobrimento de sementes de jambu.....	145
Tabela 4.28	Valores de X_{eq} e a_w para a adsorção de umidade de sementes de jambu recobertas	150
Tabela 4.29	Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados às isotermas de adsorção das sementes de jambu recobertas.....	151
Tabela A1	Valores de X_e e a_w para a adsorção de umidade de sementes de jambu <i>in natura</i> a 20, 30 e 40°C.....	175

Tabela A2	Valores de X_e e a_w para a dessorção de umidade de sementes de jambu <i>in natura</i> a 20, 30 e 40°C.....	176
Tabela A3	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta X_f/X_o	181
Tabela A4	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta G	181
Tabela A5	Estimativa dos efeitos para a variável de resposta IVG	182

NOMENCLATURA

A	área da seção transversal, m ²
a, b, c	constantes empíricas
Ar	<i>número de Arquimedes</i> = $\frac{gd_p^3(\rho_s - \rho)}{v_g^2 \rho}$, adimensional
aw	atividade de água, adimensional
C	concentração, g/g
C _D	coeficiente de arrasto, adimensional
C _G	constante de Guggenheim, adimensional
CV	coeficiente de variação; %
d	diâmetro, m
D	função desejabilidade, adimensional
DMR	desvio médio relativo, %
E	expansão do leito, %
F	estatística de Fisher, adimensional
g	aceleração gravitacional; m/s ²
G	germinação, %
H	altura, m
IVG	índice de velocidade de germinação
K	constante (modelo GAB)
m	massa, g
n, k	constantes do modelo
P	perdas, %
P	pressão, Pa
P _b	probabilidade acumulada, adimensional
Q _{st}	calor isostérico integral de sorção, kJ/mol
q _{st}	calor isostérico líquido de sorção, kJ/mol
R	constante dos gases, J/mol.K
R ²	coeficiente de determinação
Re	<i>número de Reynolds</i> = $\frac{u_g d_p}{v_g}$, adimensional
S _d	entropia diferencial, kJ/mol.K

T	temperatura, °C
t	tempo, min
U	velocidade, m/s
UR	umidade relativa, %
w	peso, N
War	vazão mássica do ar, kg/min
Ws	vazão da suspensão de recobrimento, mL/min
X ₁ , X ₂ , X ₃	variáveis codificadas (planejamento de experimentos)
X _{eq}	teor de umidade de equilíbrio, %bs
X _f /X _o	relação entre a umidade final e inicial do material, adimensional
X _m	conteúdo de umidade equivalente para uma monocamada, %bs

subscritos

abs – absoluta

ap - aparente

AL – aderência ao leito

bs - base seca

B - isocinética

E – elutriação

f – fluido

fi – fluidização incipiente

fc – fluidização completa

hm – média harmônica

i - condição inicial

ic - inscrito

cc – circunstrito

L - leito

m - valor médio

P - partícula

si – semente inicial

sr – semente recoberta

susp – suspensão de recobrimento

s – sólido

mf – mínima fluidização

letras gregas

ΔG – energia livre de Gibbs, kJ/mol

ΔP – queda de pressão, Pa

φ - crescimento das partículas, %

η - eficiência do processo, %

ϕ - esfericidade, adimensional.

ρ - massa específica, g/cm³

ε - Porosidade, adimensional.

γ - taxa de deformação, s⁻¹

τ - tensão de cisalhamento, Pa

ν - viscosidade cinemática, cSt

μ - viscosidade dinâmica, Pa.s

γ_o – fator de correção da taxa de deformação

λ_{vap} - calor latente de vaporização da água livre, kJ/mol

INTRODUÇÃO

A crescente tendência do mercado consumidor pelos produtos naturais, e ao mesmo tempo de boa qualidade, mostrou ser necessária uma reavaliação dos insumos e processos utilizados pela indústria em geral. Esta tendência atingiu principalmente as indústrias químicas, de alimentos, de fármacos e cosméticos, para as quais verificou-se que alguns aditivos sintéticos utilizados nos produtos gerados por esses segmentos industriais poderiam causar certos problemas à saúde humana. Neste sentido, é necessário desenvolver tecnologias apropriadas para o aproveitamento de matérias primas naturais, visto sua grande instabilidade à incidência direta de luz, oxigênio e umidade, dos problemas inerentes à secagem e da falta de homogeneidade do produto (germinação, concentração do componente de interesse) devido às variações de safra. Desta forma, torna-se necessário estudar técnicas de conservação e/ou manutenção das substâncias contidas em materiais naturais que apresentem interesse tecnológico e industrial.

A região amazônica abriga um grande número de espécies de plantas produtoras de óleos essenciais constituindo uma fonte renovável para a produção de insumos para as indústrias químicas, farmacológicas e cosméticas. Dentre as diversas plantas fornecedoras de óleos essenciais, a família Asteraceae (*Compositae*) vem se destacando como uma das espécies promissoras para a região.

O jambu (*Spilanthes oleracea*) é uma hortaliça típica da região amazônica, rica em elementos nutritivos como ferro, vitaminas B1, B2, C, A, niacina e cálcio, e amplamente cultivada no Estado do Pará. Há relatos de seu cultivo também na Índia, na América Central, e em alguns países da Europa (CARDOSO e GARCIA, 1997).

O componente principal desta espécie é uma amida (N-isobutilamida), conhecida como *espilantol* e seu uso inclui a área da saúde, devido ao seu potencial terapêutico como analgésico, hemostático, antimicrobiano e fungicida, na composição de cosméticos para pele e atuando também como agente sinérgico na produção de inseticida natural.

No entanto, mesmo com uma gama de aplicações industriais, as pesquisas brasileiras com esta espécie ainda são incipientes e, quando promovidas, geraram promissores resultados à indústria de cosméticos (Natura Cosméticos SA), resultando em patentes de processos e produtos. Já existem, desde 1976, patentes geradas a partir dos estudos com o jambu, registradas por

laboratórios americanos, japoneses e ingleses. Além disso, segundo consulta em Scifinder Scholar (2010) há cerca de vinte e um pedidos de patentes registrados até 2010, todos de origem estrangeira.

Este fato reforça a necessidade do desenvolvimento de pesquisas científicas brasileiras com esta espécie amazônica voltadas também ao beneficiamento das sementes, por constituir-se numa etapa essencial na produção de sementes de alta qualidade, visto que as mesmas precisam ser processadas e manipuladas de forma adequada, para que os esforços anteriores ao desenvolvimento do material e as técnicas culturais de produção não sejam perdidas.

A literatura cita dois processos de propagação para esta espécie, a técnica de propagação vegetativa através de enraizamento de estacas, e a obtenção de plântulas através de sementes. Neste último caso, devido ao reduzido diâmetro das sementes desta planta, torna-se difícil a semeadura, seja ela manual ou mesmo utilizando máquinas agrícolas apropriadas. Desta forma, a técnica de recobrir sementes surge então como uma alternativa para otimizar a técnica de plantio e tornar esta cultura economicamente viável.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento dos processos de recobrimento e granulação de partículas tem possibilitado a diversos setores da indústria e da agricultura a obtenção de resultados satisfatórios. As finalidades desses processos vão desde a correção de imperfeições estéticas e aumento de tamanho de partícula ao controle da liberação de substâncias químicas. Na área agrônômica, os processos de granulação e recobrimento de sementes agrícolas ganharam novos rumos com o aprimoramento de conhecimentos de processos e formulações e a utilização de novos equipamentos. O recobrimento de sementes, de modo geral, inclui todo o processo de adição de material, aplicado na superfície das sementes. O termo "sementes recobertas" tem sido definido como uma semente encapada, ou coberta por adesivo. Os termos "recobrimento e granulação de sementes" têm sido utilizados para denotar a aplicação de material (ais) externamente à semente, mudando em geral a forma e o tamanho, e melhorando a aparência (TAYLOR e HARMAN, 1990).

O recobrimento consiste em revestir totalmente a superfície da partícula com substâncias aderentes, que podem apresentar-se puras ou em mistura com materiais ativos e/ou inertes e a granulação consiste em aumentar significativamente o tamanho (volume) da partícula, através da incorporação do próprio material ou de materiais ativos e/ou inertes.

De acordo com Scott (1989), o recobrimento de sementes com fungicidas e inseticidas é uma prática relativamente comum, por contribuir com a diminuição dos agentes poluentes no

meio ambiente, pela menor aplicação de agrotóxicos. Recentemente, alguns recobrimentos de sementes incluem a aplicação de herbicidas, aumentando significativamente o tamanho de pequenas sementes, permitindo o emprego de semeadoras mecânicas.

Atualmente, é imprescindível o aperfeiçoamento do processo voltado para novas espécies de sementes, dada a variação nas suas características externas, como forma e epiderme (rugosidade, porosidade e camada cerosa), que influenciam nos processos de granulação e recobrimento em equipamentos movimentados pelo ar.

A necessidade de aumento da produtividade agrícola tem contribuído para o desenvolvimento de novos projetos na área, envolvendo o recobrimento e a granulação de sementes comerciais, com o objetivo de baratear e viabilizar o custo final do produto e aperfeiçoar a utilização de máquinas agrícolas para o plantio. A seleção das variedades de sementes tratadas é feita através da avaliação do custo do processo e dos benefícios na utilização de modernas tecnologias agrícolas, no potencial de germinação e/ou em uso futuro, como para o armazenamento. Como exemplo, tem-se as sementes pequenas de hortaliças, na qual as sementes de jambu se enquadram, que apresentam rapidez na germinação, embora seja sempre preciso semear várias sementes para se obter uma única planta sadia. Além disso, nesse tipo de semente, o pequeno volume dificulta a automatização da semeadura. Portanto, existe a necessidade de se promover nessas sementes uma alta porcentagem de germinação, em que plântulas sejam uniformes e livres de doenças. Essa é uma das razões que justifica o processo de recobrimento, além de melhorar o rendimento de plantas sadias, possibilita a semeadura automática por máquinas agrícolas.

Nesse aspecto, o objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento do processo de recobrimento de sementes de jambu (*Spilanthes oleracea*) em leito fluidizado, tendo ainda como objetivos específicos:

- realizar o projeto e a montagem de um sistema experimental, escala de laboratório, para o recobrimento de partículas em leito fluidizado com ar, com atomização da suspensão de recobrimento;
- obter experimentalmente isotermas de adsorção e dessorção, para as sementes de jambu *in natura*, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C pelo método gravimétrico e ajustá-las a modelos matemáticos; estimar os teores de umidade da monocamada molecular e demais parâmetros de interesse inerentes ao modelo, e utilizá-los na determinação das condições adequadas de umidade e temperatura para a segura armazenagem das sementes de jambu;

- a partir dos dados de higroscopicidade, calcular os calores isostéricos de sorção líquidos e integrais, e a entropia diferencial de sorção e com isto prever a energia necessária para a retirada de água das sementes de jambu em diversos teores de umidade, em função da temperatura;
- determinar experimentalmente propriedades físicas (massa específica aparente e real, porosidade, esfericidade, diâmetro médio, ângulo de repouso e área superficial específica) e qualitativas (germinação, índice de velocidade de germinação, peso de mil sementes e pureza) das sementes de jambu de interesse para a caracterização deste material;
- definir a suspensão a ser utilizada, baseada nas características desejadas na semente recoberta (solubilidade e permeabilidade à água, para permitir a germinação e não causar fitotoxicidade a sementes);
- realizar o estudo da fluidodinâmica em leito fluidizado determinando os parâmetros correlacionados ao processo e analisar a influência deste processo na germinação e no índice de velocidade de germinação a partir de um experimento estatisticamente planejado;
- avaliar, para o processo de recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado, a eficiência do processo de recobrimento e o crescimento das partículas;
- estimar a condição ótima de recobrimento com base nos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada Função Desejabilidade.
- avaliar a qualidade das sementes recobertas através de microscopia, analisando a uniformidade da superfície;
- determinar e avaliar o poder germinativo e o vigor das sementes recobertas, através de testes em laboratório comparando-os aos resultados alcançados com as sementes originais;
- avaliar as condições de armazenamento e as mudanças nas características higroscópicas das sementes recobertas a partir da determinação experimental de isotermas de adsorção de umidade.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE JAMBU (*Spilanthes oleracea*)

O jambu (*Spilanthes oleracea*) é uma planta herbácea nativa da região amazônica, da família Asteraceae (Compositae), e tem seu cultivo difundido entre os pequenos produtores de alguns municípios do nordeste do Estado do Pará. É também conhecido como agrião-do-pará, agrião-do-brasil, agrião-do-norte, jambuaçu, erva-de-maluca, jamburana, agrião-do-mato, botão-de-ouro, agrião-bravo (POLTRONIERI; MULLER; POLTRONIERI, 2000).

As folhas e caules cozidos são amplamente utilizados em alguns pratos típicos regionais, como o tacacá e o pato no tucupi, e na alimentação cotidiana, como em saladas. Segundo Carvalho e Muller (1996), esta hortaliça é rica em elementos nutritivos como ferro, e ainda possui as vitaminas B1, B2, niacina, vitamina C, vitamina A e cálcio (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Análise química do jambu em g/100g

Energia (Kcal)	Ptn (g)	Lip. (g)	Carb. (g)	Fibra (g)	Ca (g)	P (mg)	Fe (mg)	Retinol (mcg)	Vit. B1 (mg)	Vit. B1 (mg)	Niacina (mg)	Vit. C (mg)
32	1,90	0,30	7,20	1,30	162,00	41,00	4,00	392,00	0,03	0,21	1,0	20,00

Fonte: ENDEF – Tabela de composição de alimentos: IBGE, 1977 (Brasil, 2002)

Informações de comerciantes das feiras de Belém-PA apontam o consumo médio de 15 kg/dia de jambu e o maior produtor da região metropolitana produz cerca de 3.600 kg/mês (AMAZÔNIA HOJE, 2006).

Vale ressaltar que o jambu está atualmente despertando o interesse de pesquisadores ligados à saúde, devido seu potencial terapêutico. Na medicina popular, o chá de suas folhas tem sido usado como antianêmico, na dispepsia e afecções da boca e garganta (ALBUQUERQUE, 1989). Outros usos incluem utilização como analgésicos, hemostáticos, aplicação local na dor de dente, antimicrobiano, fungicida, larvicida, inseticida e na composição de cosméticos para pele (RAMSEWAK; ERICKSON; NAIR, 1999; NATURA COSMÉTICOS S.A., 2005). Essa última é, provavelmente, a razão de empresas, principalmente estrangeiras, terem buscado desenvolver

produtos utilizando extratos de folhas e galhos desta planta, inclusive patenteando processo e produtos.

A composição química do vegetal segundo Jacobson, *apud* Moreira (1990) e a patente número PI0500886 (Natura Cosméticos S.A., 2005), é composta de uma amida (N-isobutilamida), o *espilantol* (Figura 2.1), também abundante em outras espécies do gênero *spilanthes*.

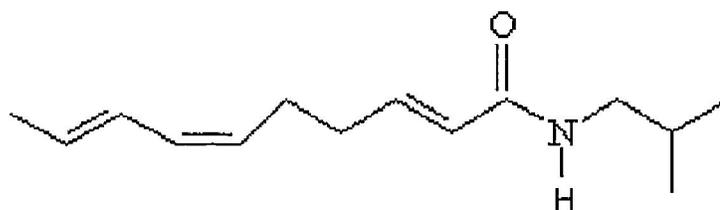


Figura 2.1. Fórmula química do *espilantol* (CAS 25394-57-4)

Esta característica química, aliada a sensação que produz semelhante à dos anestésicos locais na boca levou Herdy e Carvalho (1984) a estudar o efeito dessa amida sobre a atividade elétrica do coração do coelho, demonstrando que o *espilantol* induz o aumento da frequência cardíaca levando ao aparecimento de arritmias supraventriculares.

Moreira (1990) realizou estudos para verificar a atividade convulsiva induzida pelos extratos hexânicos, etanólicos e de acetato de etila de diferentes partes do jambu. Os resultados deste estudo demonstraram que a *Spilanthes oleracea* apresenta um grande potencial como instrumento para o estudo da epilepsia experimental e os extratos das flores, tanto em acetato de etila como em hexano, mostraram-se mais potentes que os extratos das folhas-caules.

Esta espécie vegetal *Spilanthes oleracea* (Figura 2.2) atinge cerca de 40 cm de altura e como característica botânica trata-se de uma planta herbácea, protonada, ramificada e semi-carnosa; folhas opostas, longo pecioladas, ovóides e membranáceas; inflorescência em capítulos globosos de flores amareladas (ALBUQUERQUE, 1989). O fruto é do tipo aquênio, oblongo, marginado, aristado. As sementes são achatadas e de tamanho diminuto (CARDOSO e GARCIA, 1997) e estão localizadas nas inflorescências apresentando a tonalidade de amarelo-brilhante quando em estado de amadurecimento e tornando-se amarelo escuro quando maduras. Tendo sua cultivar recomendada para as condições de clima quente e úmido, com temperaturas médias de 26°C, precipitação de 2761 mm anuais e umidade relativa em torno de 80%. E segundo Poltronieri, Poltronieri e Muller (1999), os solos ideais para o cultivo são os argilo-arenosos e ricos em matéria orgânica. Solos de várzea, quando bem drenados também podem ser utilizados

para o cultivo. Quanto ao rendimento, Gusmão *et. al.* (2005) afirma que varia de seis a dez maços por m² de canteiro e que cada maço possui de 300 a 500 g.



Figura 2.2. Jambu (*Spilanthes oleracea*)

As condições adequadas de produção, como preparo da sementeira, transplantes das mudas para os canteiros, irrigação, adubação e cobertura do solo, como também controle de pragas, podem ser encontrados em Poltronieri, Muller e Poltronieri (2000) e Cardoso e Garcia (1997). Segundo estes mesmos autores, para produção de sementes, as instruções são as mesmas dadas à produção de folhas, deixando, porém, as plantas florescerem normalmente. Quando os botões florais estão perdendo a tonalidade amarelo-brilhante e ganhando uma tonalidade escura, as inflorescências, contendo as sementes, estão no ponto de serem colhidas. Em seguida, são secadas à sombra e armazenadas em sacos de papel. A conservação das sementes, em ambiente natural, preserva o poder de germinação das mesmas por um período de 6 meses, já as armazenadas sob refrigeração seu poder de germinação é conservado por até 1 ano.

Gusmão *et. al.* (2005) após caracterizar o cultivo desta hortaliça nas regiões produtoras do Estado do Pará identificou que estas culturas são afetadas principalmente pela praga conhecida como paquinha (*Neocurtilla hexadactyla*); é a doença, que segundo Poltronieri, Poltronieri e Muller (1999) causou danos às plantações de jambu e que há cerca de dez anos não tem sido mais relatadas na região. Doença esta que pode causar perdas elevadas na produção, devido à depreciação comercial de caules e folhas e tem como agente o fungo *Thecaphora spilanthes*.

Coutinho, Aparecido e Figueiredo (2006), avaliando culturas produzidas no Estado de São Paulo (Botucatu), identificou esta enfermidade (*Thecaphora spilanthes*) que também é conhecida como carvão do jambu. Quando ocorre sobre pecíolo e folhas, provocam distorções, ocasionando o enrolamento do pecíolo e enrugamento do limbo foliar (Figura 2.3). As inflorescências quando

atacadas mostram-se deformadas, menores e com poucas sementes. A doença não é transmitida por sementes e o fungo é predominantemente de solos.

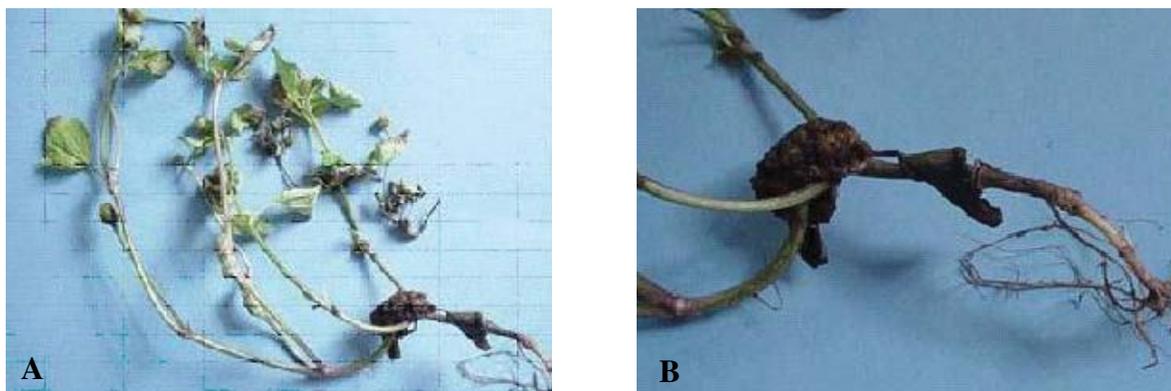


Figura 2.3. *Thecaphora spilanthes* sobre jambu; A – Planta com sintomas; B – Galha na região do colo (Coutinho, Aparecido e Figueiredo, 2006)

Trabalhos, visando o controle eficiente e econômico dessa doença, através de métodos que não causem danos ao meio ambiente, como o melhoramento genético, estão sendo desenvolvidos pela Embrapa Amazônia Oriental, tendo em vista a obtenção de material genético com resistência ao carvão *Thecaphora spilanthes*.

Em estudos recentes, Vulpi *et. al.* (2007) realizaram análise sobre o teor de óleo essencial em jambu e verificaram valores médios de 15,16% de espilantol nas inflorescências e 1,46% da substância nas folhas. Já Borges (2009) também analisando a composição química das folhas e inflorescências do jambu, cultivado sob adubação orgânica e mineral, identificou valores bem abaixo dos obtidos por Vulpi *et. al.* (2007). Esses valores, nas inflorescências, foram 3,70% a 4,09% (adubação orgânica) e 2,53% a 3,83% (adubação mineral). Esse mesmo autor não identificou a presença de espilantol no óleo essencial de folhas de jambu cultivado sob adubação orgânica e mineral (Tabela 2.2). Justifica o fato que culturas produzidas em regiões em que estão pouco adaptadas, principalmente sob influência de temperaturas, podem sofrer alguns problemas na produção de biomassa e princípio ativo, influenciando assim no metabolismo primário (respiração e fotossíntese) e em consequência, no metabolismo secundário.

Na Tabela 2.2 são sumarizados os resultados obtidos por Borges (2009) para as análises do teor de espilantol e dos compostos antioxidantes presentes nas folhas e inflorescência do jambu. O autor conclui que a adubação orgânica favorece o aumento de vitamina C em cerca de 20% nas folhas e inflorescência e também se apresenta eficaz, quanto aos teores de flavonóides, sendo as folhas o principal local de produção. Quanto a análise do índice de atividade

antioxidante, verifica-se que não houve efeito significativo para adubação orgânica e mineral, porém os resultados encontrados, segundo a classificação de Scherer e Godoy (2009), demonstram que este vegetal possui forte atividade antioxidante.

Tabela 2.2. Teor de espilantol no óleo essencial e composição dos compostos antioxidantes nas partes aéreas do jambu cultivado sob adubação mineral e orgânica.

Tipo de adubação	Folhas				Inflorescências			
	Flav. (mg/mL)	Vit. C (mg/100g)	IAA	Espilantol (%)	Flav. (mg/mL)	Vit. C (mg/100g)	IAA	Espilantol (%)
Mineral	245,19	1,48	1,40	-	49,99	1,90	1,44	3,83
Orgânica	201,78	1,98	1,37	-	41,59	2,36	1,48	4,09

Flav. = Flavonóides; Vit. C = vitamina C; IAA = Índice de atividade antioxidante

Desta forma, Borges (2009), afirma que os fatores ambientais, genéticos e agrônômicos podem causar mudanças na composição química dos produtos de origem vegetal, necessitando de avaliações periódicas para o controle e/ou manutenção dos componentes de interesse. E que o jambu é uma hortaliça promissora, possuindo flavonóides, vitamina C e um forte potencial antioxidante.

2.2. TECNOLOGIA DE SEMENTES

2.2.1. Considerações gerais

As sementes são formadas basicamente pelo tegumento e embrião e por um terceiro componente denominado endosperma. Do ponto de vista funcional, elas são constituídas por: casca (cobertura protetora), tecido de reserva (endospermático) e tecido meristemático (eixo embrionário), que resultam dos diversos componentes do óvulo, e que durante o seu desenvolvimento pós-fecundação sofrem modificações.

A casca é a estrutura externa que delimita a semente, podendo ser constituída apenas pelo tegumento, e em certos casos também pelo pericarpo. O tegumento é formado por camadas celulares originadas pelo tegumento do óvulo, enquanto o pericarpo é originado da parede do ovário. O tecido de reserva pode ser constituído pelo endosperma, pelos cotilédones e em alguns casos pelo perisperma. Devido às substâncias acumuladas nestes tecidos de reserva que o eixo embrionário, por ocasião da germinação, consegue energia e material metabolizado para se desenvolver e originar uma plântula autotrófica.

O eixo embrionário é a parte vital das sementes, pois apresenta a capacidade de se desenvolver, devido a presença de tecido meristemático nas suas duas extremidades, apresentando assim condições de promover o crescimento deste eixo no sentido das raízes e do caule, originando uma plântula em condições de se fixar no solo e fotossintetizar as substâncias necessárias ao seu desenvolvimento (CARVALHO e NAKAGAWA, 1979).

2.2.2. Qualidade das sementes

A qualidade das sementes resulta do somatório de todos os atributos genéticos, físicos, fisiológicos e sanitários que contribuem para a formação de plantas vigorosas capazes não só de promover uma rápida emergência, como também de garantir o seu estabelecimento, além de proporcionar crescimento e floração uniformes, garantindo desta forma uma elevada produtividade (BARROSO, 1995).

Em tecnologia de sementes, o estudo da maturação é feito com o objetivo de se determinar o ponto ideal de colheita, visando a produção e a qualidade das sementes. Chama-se a atenção para o fato de que o armazenamento, ao contrário do que comumente se acredita, não começa depois que se coloca a semente no armazém, mas desde o momento em que ela atinge a maturidade fisiológica. A partir desse estágio a semente está, praticamente, desligada da planta, dela recebendo nada ou quase nada. Assim, essa semente, que ainda se encontra fisicamente ligada à planta, pode ser considerada como armazenada. Obviamente, este “armazenamento” ao ar livre pode representar um enorme perigo para a qualidade da semente, pois, assim ficam expostas as intempéries, além do ataque de pragas e microorganismos, o que se torna particularmente grave em regiões onde o período chuvoso é prolongado, aliado ou não a temperaturas elevadas. A situação poderá se agravar se as sementes da espécie em questão forem de curta longevidade (POPINIGIS, 1977)

A colheita deve ser feita assim que a semente atinge um determinado estágio no qual a qualidade fisiológica é máxima. Esse ponto de máxima qualidade fisiológica, entendido como o ponto em que a semente apresenta o máximo de germinação e vigor, é também chamado de ponto de maturidade fisiológica, e o estudo de maturação das sementes visa justamente determinar, para cada espécie, como e quando este é atingido. Deve-se, entretanto, alertar que o ponto de maturidade fisiológica, dentro de cada espécie, pode variar em relação ao momento de sua ocorrência, em função do cultivo e das condições ambientais (CARVALHO e NAKAGAWA, 1979).

2.2.2.1 Fatores que afetam a qualidade das sementes

A escolha adequada de um lote de sementes é resultado do conhecimento de uma série de fatores que afetam a qualidade das mesmas, pois uma escolha bem feita representa uma base sólida para o sucesso de uma lavoura. Segundo Popinigis (1977) a qualidade fisiológica das sementes pode ser afetada por diversos fatores, que deve dispor de condições internas e externas apropriadas, como descrito a seguir:

Fatores internos

O período que uma semente pode viver é determinado pelas suas características genéticas e recebe o nome de longevidade. O período em que a semente realmente vive é determinado pela interação entre os fatores genéticos e ambientais e recebe o nome de viabilidade, sendo no máximo igual ao de longevidade.

O verdadeiro período de longevidade de semente de uma espécie qualquer só seria possível em condições ideais de armazenamento, sendo essa informação de interesse para bancos de germoplasma.

O período de viabilidade é função dos seguintes fatores: características genéticas da planta progenitora, vigor das plantas progenitoras, condições climáticas predominantes durante a maturação de sementes, grau de injúria mecânica e condições ambientais de armazenamento, além de outros procedimentos, como a secagem e tratamentos químicos que podem, quando realizados inadequadamente, provocar a morte das sementes.

Fatores externos

Os fatores do ambiente que influenciam o processo germinativo são: água, temperatura e oxigênio. A água é o fator que exerce a maior influência sobre o processo de germinação. Da absorção de umidade resulta a reidratação dos tecidos com a conseqüente intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que culminam com o fornecimento de energia e nutriente necessários para a retomada do crescimento do eixo embrionário.

A temperatura em que ocorre a germinação é outro fator que tem importante influência sobre o processo, tanto quando considerado do aspecto de germinação total, como da velocidade de germinação. A temperatura influencia a germinação pelo seu efeito sob a velocidade de absorção de água, como por afetar também as reações bioquímicas que determinam todo o

processo. Analogamente a uma reação química, a germinação será tanto mais rápida e o processo mais eficiente, quanto maior for a temperatura, até certo limite.

A degradação das substâncias de reserva de sementes para o fornecimento de nutriente e energia para o desenvolvimento do eixo embrionário, é um processo de “queima” desses produtos, no qual o combustível é o oxigênio sendo, portanto, outro fator fundamental para que a germinação ocorra (CARVALHO e NAKAGAWA, 1979).

2.2.2.2. Avaliação da qualidade das sementes

A qualidade das sementes produzidas é também resultante dos processos de colheita, secagem, extração e beneficiamento. Essas etapas devem ser cuidadosamente realizadas, de modo particular para cada espécie, de maneira a conferir aos lotes de sementes boa qualidade e características apropriadas à comercialização.

A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado botanicamente como a retomada do crescimento do embrião, com o conseqüente rompimento do tegumento pela radícula. Entretanto, para os tecnólogos de sementes, a germinação é reconhecida como tal, desde que, as plântulas apresentem tamanhos suficientes para que possam avaliar a normalidade de suas partes e a sua possibilidade de sobrevivência (MARCOS-FILHO, 2005).

As avaliações de qualidade, de modo geral, são efetuadas sobre uma pequena amostra do lote, pois o número de sementes utilizadas nos testes é pequeno. Para que os resultados destes correspondam à qualidade do lote todo, é necessário que as amostras sejam obtidas obedecendo a técnicas criteriosamente estabelecidas (POPINIGIS, 1977).

A determinação das características de germinação de um lote de sementes baseia-se no desempenho do teste padrão de germinação, no qual amostras de sementes são colocadas para germinar em placas de petri ou em outro recipiente apropriado, sob condições controladas. Para a grande maioria das sementes fixa-se um conjunto de condições precisas para realizar-se o teste de germinação, estabelecendo-se padrões específicos para cada planta, visando a determinação da viabilidade e vigor. Os procedimentos padrões para o teste de germinação estão adequadamente descritos em Draper (1985) e Bradbeer (1988). Os testes de germinação em sementes recobertas, segundo Draper (1985), seguem as mesmas regras praticadas no teste padrão para sementes não recobertas, podendo, inclusive, realizar comparações da capacidade de germinação entre as

sementes puras, recobertas e aquelas na qual o material de cobertura foi posteriormente removido.

De acordo com Vieira e Carvalho (1994), a definição do que seja vigor de sementes não tem até hoje uma redação única, sendo que cada uma das duas principais associações que congregam tecnologistas de sementes tem as suas definições particulares. Uma delas afirma que vigor de sementes é a soma daquelas propriedades que determinam o nível potencial de atividades e desempenho de uma semente ou de um lote de sementes durante a germinação e a emergência da plântula (ISTA, 1981).

Vigor das sementes é o reflexo de um conjunto de características que determinam o seu potencial fisiológico, ou seja, a capacidade de apresentar desempenho adequado quando expostas as condições diferentes de ambiente. Em função de sua importância, vários métodos têm sido desenvolvidos visando à avaliação segura da qualidade fisiológica de semente (MARCOS-FILHO, 1999). Para a AOSA (1983) os principais testes de vigor, bem como outros que têm sido desenvolvidos e propostos, podem ser agrupados em três categorias: a) Testes de crescimento e avaliação de plântulas; b) Testes de estresse e c) Testes bioquímicos.

2.3. ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA SORÇÃO DA ÁGUA EM BIOMATERIAIS.

Muitos problemas com biomateriais envolvem as relações entre o conteúdo de umidade desses produtos e a umidade do ambiente, devido ao fato dos mesmos se comportarem como materiais higroscópicos e mudarem seu conteúdo de umidade em função da temperatura e umidade relativa do ambiente.

O teor de água de qualquer produto, quando em equilíbrio com o ambiente de armazenamento, é chamado de conteúdo de umidade de equilíbrio ou equilíbrio higroscópico. O conteúdo de umidade de equilíbrio avalia a perda ou ganho de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa, relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas. O conteúdo de umidade de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água no produto iguala-se à pressão parcial de vapor do ar que o envolve.

As operações efetuadas com produtos agrícolas normalmente envolvem as etapas de colheita, manuseio, processamento, embalagem e transporte, sendo desejável que a quantidade e a qualidade sejam mantidas desde a colheita até o consumo, tornando o controle da umidade essencial para a manutenção de ambos.

Dessa forma, o excessivo teor de umidade nos materiais biológicos causa grandes perdas durante o armazenamento, pois o risco de desenvolvimento de fungos torna-se maior, comprometendo a qualidade do produto, e teor muito baixo de umidade pode ocasionar redução de preços na sua comercialização devido a perda de massa do produto; ao passo que a remoção inadequada de umidade pode resultar na queda de qualidade e na viabilidade do mesmo.

Segundo Hall (1965), o conteúdo de umidade de um material biológico pode ser controlado mantendo-se um determinado valor de umidade relativa do ambiente a uma dada temperatura, sendo isto uma prática comum para o controle do conteúdo de umidade de biomateriais. O teor de umidade de um material higroscópico em equilíbrio diminui, se a umidade relativa do ambiente é reduzida e/ou a temperatura é aumentada, através de uma relação não linear. A curva de equilíbrio de um material biológico, denominada isoterma de sorção, tem geralmente a característica de uma curva sigmoideal, com a umidade relativa do ambiente, ou atividade de água, na abscissa e o conteúdo de umidade do material na ordenada.

O conteúdo de umidade no produto pode ser medida de diferentes formas, entretanto nem todos os métodos indicam a disponibilidade da água para a atividade microbiana, uma vez que nem toda a água do produto está igualmente disponível. A disponibilidade de água em materiais higroscópicos, tais como sementes, grãos, frutos e derivados, é adequadamente indicada pela atividade de água (a_w) ou a umidade relativa do ar ambiente com conteúdo de umidade de equilíbrio. A atividade de água e a umidade relativa, no equilíbrio, são numericamente iguais.

A atividade de água, denominada a_w (*activity water*), é definida como a razão entre a pressão de vapor de água do produto (P) e a pressão de vapor da água pura sob uma mesma temperatura (P_o), Equação 2.1, varia de 0 a 1:

$$a_w = \frac{P}{P_o} \quad (2.1)$$

A atividade de água é um parâmetro ligado diretamente à umidade de biomateriais e permite a determinação de fatores relacionados à sua conservação e à proliferação de microorganismos.

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

A análise das isotermas de sorção a diferentes temperaturas visa estabelecer o equilíbrio de sorção de água do produto, verificar a aplicabilidade de modelos matemáticos para predição do comportamento isotérmico de sorção de água e estimar o nível crítico de umidade residual que lhe confere maior estabilidade de armazenagem, como também determinar a demanda de energia necessária ao processo de secagem, representada pelos valores do calor isostérico de sorção.

O estudo das isotermas de sorção tem revelado a existência de cinco diferentes formas para as mesmas (Figura 2.4). Como a maioria dos produtos assume qualitativamente a tendência de sólidos não porosos, as formas são as seguintes, segundo a teoria de BDDT (Brunauer *et al.*, 1940 *apud* Lowell e Shields, 1991):

Tipo I: Isoterma tipo Langmuir caracteriza uma adsorção pura em camada monomolecular.

Tipo II: Isoterma característica de formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato sobre a superfície do sólido. Frequentemente encontrada para sólidos não porosos, sendo típica para produtos alimentícios.

Tipo III: Embora similar ao tipo II, são raramente observadas em sólidos não porosos. Seu formato sugere também adsorção em camadas polimoleculares.

Tipo IV e Tipo V: Refletem a condensação capilar, quando a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida.

Tipo VI: é um tipo de isoterma raramente encontrada e representa uma adsorção em várias etapas, sugerindo adsorção em multicamadas num substrato uniforme não poroso. A altura dos degraus representa a capacidade de adsorção da monocamada podendo permanecer constante durante duas ou três camadas adsorvida.

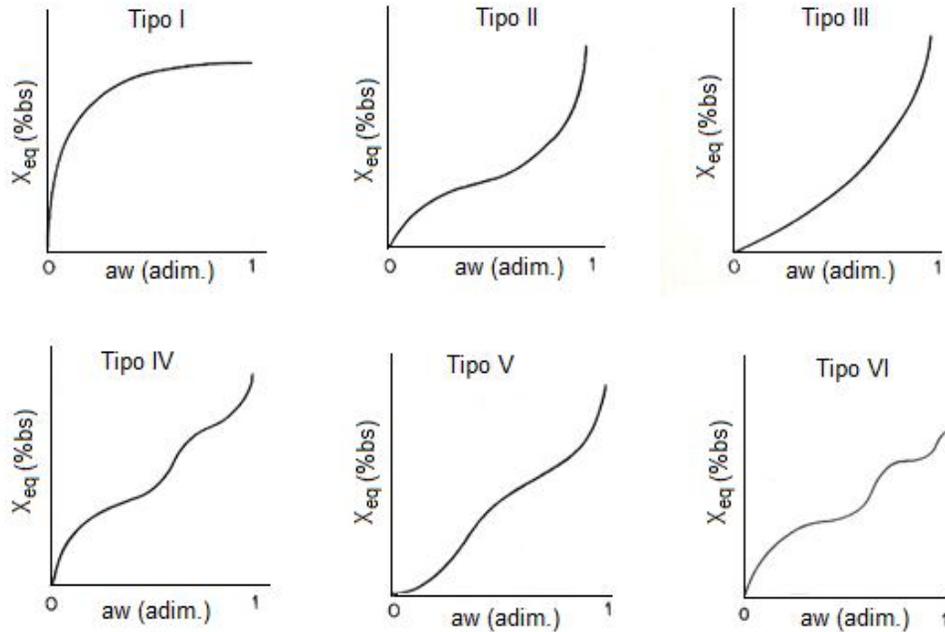


Figura 2.4. Formas características das isothermas de sorção (Fonte: Lowell e Shields, 1991)

Segundo Chen (2000) vários fatores contribuem para o estabelecimento do conteúdo de umidade de equilíbrio de biomateriais, como cultivar, grau de maturidade, condições físicas e sanitárias, além da composição química e a maneira pela qual o equilíbrio foi alcançado, se pelo processo de adsorção ou dessorção.

A Figura 2.5 mostra a representação de isothermas de sorção com comportamento distinto para o fenômeno de adsorção e dessorção, que são diferenciados em função da maneira de como o equilíbrio entre o produto e o ambiente é atingido, se por ganho de umidade (adsorção), ou por perda de umidade para o ambiente (dessorção).

A diferença entre o comportamento das isothermas de adsorção e dessorção, observada na Figura 2.5, é denominado histerese, sendo muito comum ocorrer para um mesmo produto e em condições idênticas de determinação.

Segundo Labuza (1968), uma isoterma de sorção de umidade pode ser classificada em três regiões: monocamada (aw até 0,2), policamada (aw entre 0,2 a 0,6) e condensação seguida da dissolução de materiais solúveis (aw acima de 0,6).

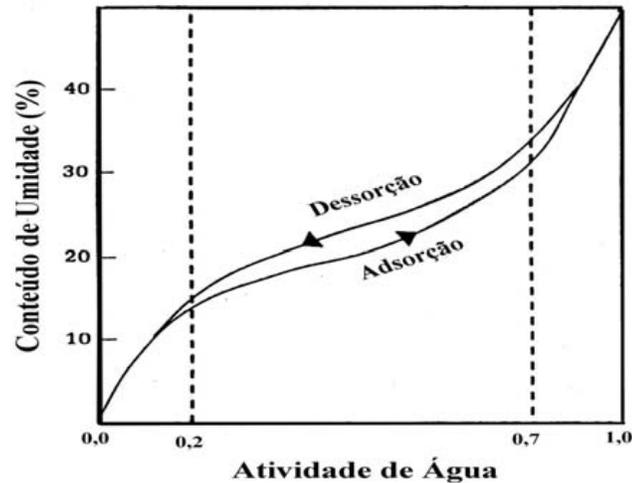


Figura 2.5. Histerese no processo de sorção de umidade em biomateriais.

(Fonte: Park e Nogueira, 1992)

Diversas teorias têm sido formuladas para explicar o fenômeno da histerese. Uma dessas teorias, desenvolvida por Labuza (1968), descreve este comportamento supondo os capilares como corpos largos com prolongamento estreito do tipo mostrado na Figura 2.6 (teoria do tinteiro). Na adsorção, o capilar não se enche completamente até que uma atividade correspondente ao maior raio (r_2), seja alcançada. Durante a dessorção, o menor raio (r_1), controla o esvaziamento do poro, de modo que a atividade de d'água é reduzida consideravelmente.

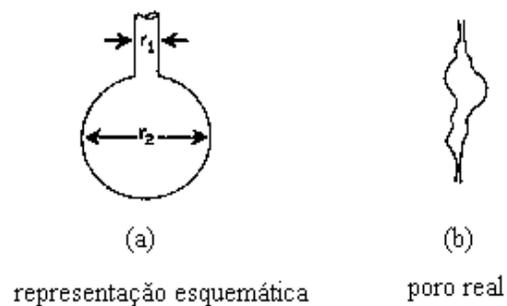


Figura 2.6. Teoria do tinteiro para a histerese (Fonte: Labuza, 1968)

Segundo LABUZA (1968), o arco gerado pelo efeito da histerese, normalmente termina na monocamada, mas algumas vezes ele prolonga-se até regiões de a_w inferiores à monocamada, existindo casos no qual ele chega a atingir $a_w=0$.

2.3.1. Determinação experimental de isotermas de sorção

As isotermas de equilíbrio podem ser determinadas através dos métodos gravimétrico e higrométrico. No método higrométrico, o conteúdo de umidade do material é mantido constante até que o ar circundante atinja um valor constante de equilíbrio. Já no método gravimétrico, a temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que o conteúdo de umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio. O ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estar estagnado (método estático) (MOREIRA, 2000).

No método gravimétrico estático os ambientes com diferentes umidades relativas para equilíbrio das amostras são preparados em dessecadores ou em frascos herméticos. A umidade relativa do ambiente pode ser dada por diferentes tipos de soluções salinas, ácido sulfúrico em várias concentrações, ou por outras substâncias, como glicerol. Dá-se geralmente preferência às soluções saturadas de sais, uma vez que permitem a manutenção da umidade relativa constante com maior facilidade, pois mesmo que absorvam ou percam umidade, a umidade relativa do ambiente não se altera, desde que as soluções ainda estejam saturadas.

Existem na literatura dados de umidade relativa em função da temperatura para várias soluções saturadas de sais, destacando-se os trabalhos de Greenspan (1977), Young (1967), Wexler e Hasegawa (1954) e Kitic *et al.* (1986).

Embora o método estático seja muito trabalhoso e demorado, devido à simplicidade instrumental e, principalmente, à reprodutibilidade dos resultados que fornece quando adequadamente utilizado, é bastante comum na prática.

À temperatura ambiente e para umidades do ar elevadas (acima de 85%), os tempos para se atingir o equilíbrio são altos, podendo chegar a várias semanas. Nestas condições, para produtos biológicos, ocorrem modificações de estrutura e aparecimento de mofo, antes que seja alcançado o estado de equilíbrio. Visando diminuir o tempo de experimentação, têm-se propostos métodos dinâmicos de fluxo contínuo. O método dinâmico consiste essencialmente em forçar o ar, com umidade relativa e temperatura controlada, a passar pela amostra até que não ocorra variação de massa da mesma. Dessa forma, se atinge o estado de equilíbrio higroscópico num período de tempo inferior àquele necessário quando se utiliza o método estático, nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa (KNEULE, 1976; STRUMILLO e KUDRA, 1986).

Já existem no mercado equipamentos modernos que permitem a obtenção de isotermas de sorção com melhorias significativas em termos de tempo e precisão sobre os métodos

tradicionais. Os higrômetros baseados em psicrometria, com resolução 0,01 de aw são práticos, rápidos e eficientes, e o princípio de medição do aparelho é a determinação do ponto de orvalho em espelho resfriado (AQUALAB, 1997).

Outro equipamento que utiliza o método dinâmico é o conhecido como DVS (*Dynamic Vapour Sorption*), e consiste numa técnica gravimétrica de medida rápida e automatizada da quantidade de solvente (vapor d'água) sorvido pela amostra. Realiza a medida variando a concentração de vapor circundante à amostra e medindo a variação de massa da mesma até alcançar o equilíbrio (SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS, 2010).

2.3.2. Descrição matemática de isothermas de sorção

As isothermas de sorção são representações gráficas da relação existente entre o teor de água de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio, a uma dada temperatura, obtida a partir de dados experimentais e podem ser ajustadas por vários modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos. Modelos matemáticos, nem sempre simples, têm sido utilizados para descrever as isothermas de sorção de um grande número de produtos naturais.

Os principais critérios usados na seleção de modelos são o grau de ajuste aos dados experimentais e a simplicidade do modelo (Furmaniak, Terzyk e Gauden, 2007), e o modelo que descreve o melhor comportamento é amplamente usado para prever a atividade de água em função do conteúdo de umidade de equilíbrio do material.

A literatura fornece diversos modelos matemáticos utilizados para ajustar isothermas de sorção em produtos naturais. Os dois trabalhos pioneiros de Boquet, Chirife e Iglesias (1978) e (1979) são exemplos de descrição e avaliação detalhada de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos, respectivamente, amplamente utilizados na literatura. Entretanto, na maioria dos casos, esses modelos não são capazes de expressar com precisão o teor de umidade de equilíbrio dos produtos naturais em todas as faixas de temperatura e umidade relativa de interesse, além de serem muitas vezes equivalentes entre si, pois as propriedades de sorção podem mudar em consequência das interações químicas e físicas induzidas por processos de calor ou outros tipos de pré-tratamento conforme indicado em Boquet, Chirife e Iglesias (1980).

Fantinstti, Usberti e Brob (2005) afirmam que as sementes têm comportamento diferenciado nas isothermas de sorção por serem altamente higroscópicas, como exemplo, citam que sementes ricas em óleo apresentam conteúdos de umidade de equilíbrio mais baixos em

relação às sementes amiláceas, quando armazenadas em condições ambientais semelhantes, pois absorvem menos água, por serem hidrófobas. Afirmações semelhantes são mencionadas por Benedetti e Jorge (1987), para sementes de amendoim (alto teor de lipídios), que apresentaram menor umidade de equilíbrio quando comparadas com as sementes de arroz, milho, soja e trigo, a uma mesma temperatura.

Uma lista de modelos matemáticos que descrevem o comportamento higroscópico e que têm sido amplamente empregadas na predição de dados de sorção de umidade podem ser encontrados em Okos *et al.*, (1992), Togrul e Arslan (2007), Vázquez *et. al* (2008) e Iguedjal, Louka e Allaf (2008), bem como a definição dos termos usados nestas equações.

A literatura, nos últimos tempos, tem apresentado um significativo número de trabalhos para a determinação e análise das isotermas de sorção de sementes. Desta forma, as citações a seguir (Tabela 2.3) são exemplos de publicações sobre o comportamento higroscópico de sementes e suas respectivas características.

Tabela 2.3. Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes

Referência	Semente	Objetivo	Principais Resultados
Faria, Rocha e Costa (1998)	Urucum	Obter isotermas de dessorção para sementes de urucum, nas temperaturas de 15, 35, 40 e 80°C, ajustando os dados experimentais ao modelo tri-paramétrico de GAB e estimar o calor isotérico usando a equação de Clausius-Clapeyron	<ul style="list-style-type: none"> – O método gravimétrico estático, utilizando soluções salinas saturadas mostrou-se adequado ao estudo higroscópico das sementes de urucum; – O valor do conteúdo de umidade de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura; – O teor de umidade da monocamada molecular indica que as sementes de urucum podem ser conservadas por longos períodos em umidades inferiores a 5,6%bs; – Os valores dos parâmetros estatísticos desvio médio relativo e coeficiente de correlação indicam o excelente ajuste da equação de GAB aos dados experimentais; – A faixa de calor isotérico líquido obtido para os dados experimentais foi de 24,20 a 2,13 kJ/mol.
Menkov (1999)	Tabaco	Avaliar e comparar o modelo mais adequado para descrever as isotermas de adsorção para sete variedades de sementes de tabaco a 25°C.	<ul style="list-style-type: none"> –O conteúdo de umidade apresentou dependência com as variedades de sementes de tabaco; –A dependência foi mais acentuada para umidade relativa baixo de 0,60; –Os modelos de GAB e Oswin foram os modelos que melhor descreveram a relação existente entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ambiente.
Menkov (2000a)	Ervilhaca	Obter experimentalmente isotermas de sorção (adsorção e dessorção) para as sementes de ervilha nas temperaturas de 5, 20, 40 e 60°C e identificar o modelo que descreve adequadamente as características de sorção.	<ul style="list-style-type: none"> –A capacidade de sorção das sementes diminui com o aumento da temperatura a UR constante; –O efeito da histerese foi menor a temperaturas mais altas; –Dentre os modelos avaliados o de Oswin foi o que melhor descreveu o comportamento higroscópico; –Apesar do efeito de histerese, os valores obtidos para UR do ar correspondente ao teor de umidade de monocamada (decimal) apresentaram semelhanças para os processos de adsorção e dessorção (0,17 e 0,18, respectivamente).

Tabela 2.3. Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes (continuação)

Referência	Semente	Objetivo	Principais Resultados
Aviara e Ajibola (2002)	Melão e mandioca	Estimar os parâmetros termodinâmicos relacionados com a sorção de umidade das sementes de melão e mandioca, a partir do modelo de Halsey usado para descrever as isotermas de sorção.	<ul style="list-style-type: none"> -O calor de vaporização de sementes de melão foi menor que a da mandioca, indicando que a mandioca tem uma maior afinidade com a umidade do que as sementes de melão; -O conteúdo de umidade da monocamada das sementes de melão, em qualquer temperatura, é mais baixo do que a de mandioca; -Em níveis mais baixos de umidade, a entalpia integral líquida das sementes de melão foi maior do que a de mandioca, mas como o aumento no teor de umidade, tornou-se mais baixos; -A variação de entalpia e entropia integral líquido de sementes de melão com teor de umidade não foi semelhante ao da entalpia e entropia de mandioca.
Chen (2003)	Ervilha	Investigar as isotermas de sorção de umidade de sementes de ervilha obtidas experimentalmente, nas temperaturas de 5, 15, 25, 35 e 50°C, submetidas a três diferentes tratamentos. Estimar a adequação dos ajustes de cinco modelos matemático para os dados de sorção de umidade.	<ul style="list-style-type: none"> -As isotermas de sorção de sementes de ervilhaca apresentaram histerese e foram afetados pelo tratamento (secagem a 25°C: dessorção; secagem a 25°C: adsorção e secagem a 50°C: dessorção); -A equação de Henderson-Modificada foi o modelo mais adequado para descrever os dados de sorção de umidade neste estudo;
Fantinstti, Usberti e Brob (2005)	<i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Pinus taeda</i>	Estudar as isotermas de sorção para espécies florestais, obtidas a 25°C, e avaliar cinco modelos matemáticos para descrever o comportamento higroscópico das sementes.	<ul style="list-style-type: none"> -As sementes de <i>P. taeda</i> apresentaram conteúdos de umidade de equilíbrio inferiores aos da <i>E. grandis</i>. -O melhor ajuste das isotermas de sorção foi alcançado através do modelo de três parâmetros de Langmuir para sementes de <i>Eucalyptus grandis</i> e do modelo de quatro parâmetros de Peleg para sementes de <i>Pinus taeda</i>.

Tabela 2.3. Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes (continuação)

Referência	Semente	Objetivo	Principais Resultados
Ribeiro <i>et al.</i> (2005)	Urucum	Obter os dados de equilíbrio de umidade em diferentes temperaturas e umidades relativas, e utilizar as medidas não-lineares propostas por Bates e Watts (1980) para selecionar, a partir de cinco equações matemáticas, que melhor representa as isotermas de sorção.	<ul style="list-style-type: none"> –A partir da técnica de medidas de não linearidade é possível selecionar a melhor equação para descrever os dados de equilíbrio de sorção experimental; –Entre os cinco modelos analisados, a equação Halsey-modificada é a única que, a medida de curvatura proposta por Bates e Watts (1980) e a medida de polarização proposta por Box (1971) não foram significativas, e portanto, esta equação é mais adequada para representar os dados de sorção de equilíbrio de sementes de <i>Bixa orellana</i>.
Kaya e Kahyaoglu (2006)	Gergelim	Determinar pelo método gravimétrico estático, as isotermas de adsorção a 15, 25 e 35°C e ajustar os dados experimentais a diferentes modelos matemáticos, como também estimar e avaliar as propriedades termodinâmicas de sorção.	<ul style="list-style-type: none"> –Embora a tendência das isotermas de sorção foi semelhante, a umidade de equilíbrio diminuiu com os processo descasque e torrefação a uma atividade de água constante; –Os modelos de GAB e Halsey foram os que descreveram adequadamente as características de sorção; –O calor isostérico de adsorção e a entropia diferencial diminuem com o aumento da umidade e com a aplicação dos processos de descasque e torrefação; –A ordem na magnitude da entalpia integral foi encontrada como: gergelim inteiro > gergelim descascado/torrado > gergelim descascado.
Francisco, Usberti e Tonelli (2007)	Feijoeiro	Estudar as isotermas de sorção para sementes de feijoeiro dos cultivares Tibatã e Una, obtidas a 25°C, como também avaliar sete modelos matemáticos para descrever o comportamento higroscópico.	<ul style="list-style-type: none"> –Não houve alteração na germinação das sementes para os baixos valores de conteúdo de umidade de equilíbrio, 3,28%bs (Tibatã) e 3,14%bs (Una), obtidos para atividade de água abaixo de 0,3; –Os modelos de isotermas de sorção que apresentam melhor ajuste são os de Oswin e Peleg para sementes de feijoeiro, cultivares Tibatã e Una, respectivamente.

Tabela 2.3. Publicações a respeito do comportamento higroscópico de sementes (continuação)

Referência	Semente	Objetivo	Principais Resultados
Goneli (2008)	Mamona	Determinar as isotermas de adsorção e dessorção, para diferentes condições de temperatura e umidade relativa do ambiente, além de ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, analisando o fenômeno de histerese. As propriedades termodinâmicas de sorção da água, em função do teor de água de equilíbrio, também foram determinadas e avaliadas.	<ul style="list-style-type: none"> –O modelo de Halsey-modificado é o que melhor representa o comportamento higroscópico; –O fenômeno da histerese foi evidenciado e sua magnitude reduzida com o aumento da temperatura; –Ocorreu um aumento na energia necessária para retirar água das sementes (calor isostérico integral de dessorção), variando de 3324 a 2486 kJ kg⁻¹, e aumento na energia liberada pela adsorção da água no produto (calor isostérico integral de adsorção), que variou de 3139 a 2479 kJ kg⁻¹, para a faixa de conteúdo de umidade estudado; – Para um mesmo valor de conteúdo de umidade, os valores do calor isostérico integral de dessorção são maiores que os de adsorção; –Ocorre um aumento dos valores da entropia diferencial de sorção com a redução do conteúdo de umidade; –Para um mesmo conteúdo de umidade a entropia diferencial de dessorção é maior que a de adsorção; –Os processos de dessorção e adsorção da água foram controlados pela entalpia.
Henao, Queiroz e Haj-Isa (2009)	Café cereja	Determinar as isotermas de dessorção de grãos café cereja descascado com teores de mucilagem residual de 16,1 e 52,7% para as temperaturas de 50 e 73 °C e o posterior ajuste de modelos matemáticos. De posse desses resultados, estimar as umidades de equilíbrio dinâmico.	<ul style="list-style-type: none"> –As isotermas de dessorção a 50 °C podem ser representadas pelos modelos: Peleg, Halsey Modificado, GAB e Oswin, nesta ordem; –Para a temperatura de 73 °C, o modelo GAB não representa bem os dados experimentais, sendo que os modelos Peleg e Halsey Modificado apresentam o melhor desempenho; –Para a estimativa das umidades de equilíbrio dinâmicas a equação proposta por Fioreze (1986) mostrou-se altamente satisfatória.

2.3.3. Propriedades termodinâmicas de sorção

Segundo Kaya e Kahyaoglu (2006) as propriedades termodinâmicas podem ser estimadas a partir das isotermas de sorção, e as principais funções são aquelas que quantificam as entalpias e entropias diferenciais e integrais fundamentais nos processos energéticos.

O calor diferencial de sorção é usado como um indicador do estado em que se encontra a água presente num material biológico (Fasina, Sokhansanj e Tyler; 1997), de acordo com o tipo de força exercida na interligação molecular do vapor de água com os sítios de sorção. É também utilizado para projetar secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura (λ_{vap}) de modo a secar o material em baixos níveis de teor de umidade. É calculado em base ao calor líquido de sorção (q_{st}) definido como a diferença entre ΔH_d (calor isostérico integral de sorção) e λ_{vap} , para uma determinada temperatura (Tsami *et al.*, 1990).

O calor de adsorção é uma medida da energia liberada na sorção da água no produto, enquanto que o calor de dessorção representa a energia necessária à quebra das forças intermoleculares entre as moléculas de vapor de água e a superfície adsorvente (RIZVI, 2005). Assim, o calor de sorção é considerado um indicativo das forças intermoleculares de atração entre os locais de sorção e o vapor de água (GONELI, 2008).

Nos projetos que visam a eficiência dos processos de preservação, secagem e armazenamento, o cálculo do consumo energético exige o conhecimento do calor isostérico de sorção numa ampla faixa de teor de umidade. E a utilização dos fundamentos da termodinâmica, em processos de sorção, vem sendo aplicado para diversas finalidades como para a compreensão das propriedades da água, predizer parâmetros da cinética do fenômeno de sorção, fazer deduções aproximadas da microestrutura e das mudanças físicas que ocorrem na superfície do produto e principalmente, no cálculo da energia requerida nos processos de equilíbrio, decorrentes da transferência de calor e massa em sistemas biológicos (AGUERRE, SUAREZ e VIOLLAZ, 1986; ASCHERI *et al.* 2007).

Propriedades termodinâmicas, como entalpia e entropia, são necessárias para planejar o trabalho e para o entendimento qualitativo do estado da água na superfície do produto. Variações de entalpia fornecem uma medida da variação de energia do processo de interação entre as moléculas de água e o sorvente. A entropia pode estar associada à ligação ou repulsão das forças no sistema, estando associada ao arranjo espacial da relação água-sorvente. Assim, a entropia

caracteriza ou define o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-sorvente (McMINN, AL-MUTHTASEB e MAGEE, 2005; GONELI, 2008).

A disponibilidade de energia no processo de sorção é medida a partir da energia livre de Gibbs, ou seja, mudanças na energia livre de Gibbs, durante a troca de água entre o produto e o meio, caracterizam a energia requerida para transferir molécula de água do estado de vapor para a superfície sólida (sorvente) ou vice-versa. Se o valor desta propriedade for negativo, o processo é dito espontâneo; se for positivo será não-espontâneo (Apostolopoulos e Gilbert, 1990). Esta quantidade pode ser considerada uma medida do trabalho realizado pelo sistema no processo de desorção ou adsorção, e o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o gradiente de energia livre for zero (NAYAK e PANDEY, 2000).

A teoria da compensação entalpia-entropia ou também chamada teoria isocinética, originalmente aplicada por Bell (1973), tem sido utilizada no estudo dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos de sorção de água (Telis-Romero *et. al.*, 2005). Esta teoria é uma importante ferramenta no estabelecimento dos diferentes mecanismos de sorção da água em diferentes condições, tais como os processos de secagem (Rizvi, 2005). Ferro-Fantan *et al.* (1982) sugeriram a existência de uma relação linear entre a entalpia e a entropia para a sorção da água em alguns alimentos.

Segundo Liu e Guo (2001) a teoria da compensação permite verificar se haverá maior interação molecular devido à redução na liberdade ou à ligação das moléculas no sistema, gerando maior organização ou ordem neste sistema (relacionadas à entalpia) em detrimento de uma desorganização e uma maior liberdade das moléculas no sistema (relacionadas à entropia). Este é o chamado efeito compensação entalpia-entropia.

2.4. ASPECTOS GERAIS DA FLUIDIZAÇÃO

De uma maneira geral, a fluidização é uma operação que envolve o fluxo de sólidos em contato com gases, líquidos ou com ambos. É uma operação no qual um leito de partículas é suspenso ou agitado por uma corrente ascendente de fluido, movimentando de forma aleatória as partículas. A denominação fluidização ocorre em virtude do leito de partículas se assemelhar as características de um fluido. Isto ocorre quando o sistema alcança uma determinada velocidade

do fluido e a diferença de pressão no leito permanece constante, ou seja, quando a fluidização inicia.

A utilização da técnica de fluidização foi difundida em 1940, com a construção do primeiro leito fluidizado para craqueamento de carvão. Já nos anos 70, foram patenteados os processos para produção de sementes recobertas e métodos de recobrimento de sementes em leito fluidizado (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

Segundo Taylor e Harman (1990), o estudo fluidodinâmico de partículas em leitos de jorro e fluidizado encontra inúmeras aplicações na indústria química, farmacêutica, metalúrgicas e recentemente, na área agrícola. A necessidade do aumento da produtividade agrícola tem contribuído para o desenvolvimento de novos projetos, com objetivo de promover condições favoráveis às sementes, para um possível armazenamento ou para a germinação imediata. A utilização da fluidização com ar quente também é um método atraente para a secagem de muitos pós úmidos e grãos.

Outros exemplos típicos de aplicações industriais de leitos fluidizados gás-sólido incluem sínteses e reações catalíticas, regeneração catalítica, combustão e gaseificação de carvão. Os leitos fluidizados, também, são empregados em processos físicos (não reacionais) como: secagem de partículas, recobrimento, granulação, aquecimento, resfriamento e mistura, Isto devido as vantagens que esse tipo de equipamento oferece, destacando-se as altas taxas de transferência de calor e massa favorecido pelo contato íntimo entre as fases, equipamento mais compacto e mistura intensa dos sólidos.

A literatura clássica apresenta vários estudos relacionados com a análise e descrição dos fluxos de sólido e gás e as características predominantes de contato sólido-fluido em unidades de fluidização. As possibilidades de contato ou o regime de fluxo das fases varia largamente, dependendo do tamanho médio, massa específica e forma das partículas; da densidade, viscosidade e velocidade média do fluido, além da geometria do leito.

2.4.1. Regimes de Fluidização

Em geral, o leito fluidizado pode ser operado em seis regimes diferentes: fluidização homogênea, fluidização borbulhante, fluidização do tipo *slug* (frequentemente em leitos menores), fluidização turbulenta, fluidização rápida e transporte pneumático. A Figura 2.7 ilustra os diferentes tipos de contato sólido-fluido descritos em Kunii e Levenspiel (1991).

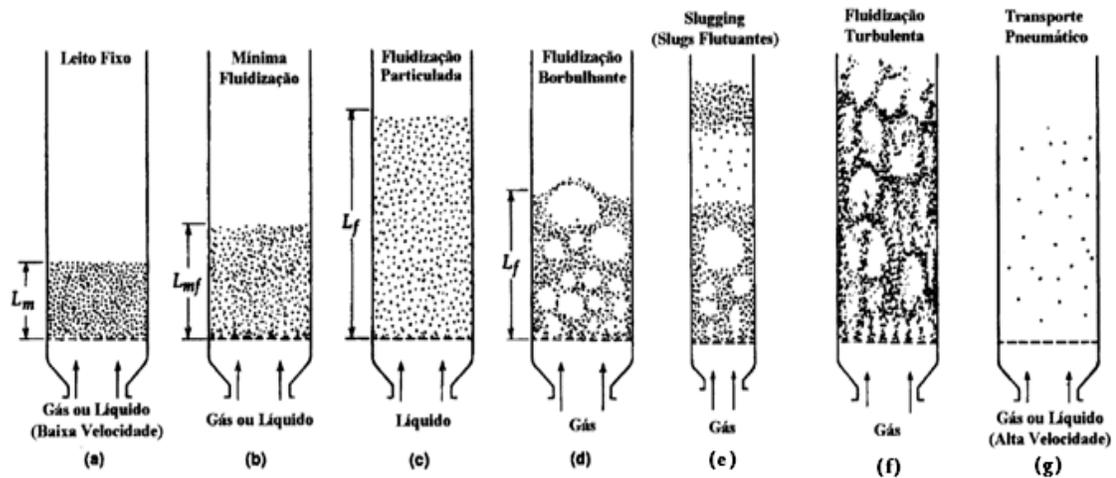


Figura 2.7. Vários tipos de contato sólido-fluido

A partir de uma baixa taxa de escoamento o fluido percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias, como em um *leito fixo* (Figura 2.7a). Com um pequeno aumento da taxa de escoamento do gás, as partículas começam a vibrar e a mover-se em algumas regiões restritas do leito, esse é o chamado *leito expandido*.

Com um aumento da velocidade do fluido, todas as partículas ficam suspensas no escoamento gás ou líquido. Neste ponto, a força de atrito entre o fluido e as partículas fica contrabalaneada ao peso aparente das partículas. A componente vertical da força de compressão entre as partículas adjacentes desaparece, e a queda de pressão em qualquer seção do leito é aproximadamente igual ao peso aparente do fluido e das partículas. O leito desta forma é chamado de *leito fluidizado incipiente* ou *leito na mínima fluidização* (Figura 2.7b).

Em sistemas líquido-sólidos, ou seja, onde o fluido é um líquido, um aumento na taxa de escoamento acima da mínima fluidização resulta em uma expansão suave e progressiva do leito. As instabilidades decorrentes do aumento da vazão de fluido não são apreciáveis, e regiões com elevadas porosidades ou heterogeneidade do leito não são observadas. O leito nessa condição é chamado de *fluidização homogênea* ou *fluidização particulada* (Figura 2.7c).

Já os sistemas gás-sólido geralmente se comportam de modo diferente, ou seja, aumentando o escoamento além da mínima fluidização, pode-se observar grande instabilidade, formação de bolhas e canais preferenciais à passagem do gás. Com uma taxa de escoamento alta, a agitação e o movimento das partículas são mais vigorosos. Além disso, o leito não se expande muito acima do volume de mínima fluidização, sendo desta forma chamado de *leito fluidizado agregativo*, *leito fluidizado heterogêneo* ou, simplesmente, *leito fluidizado borbulhante* (Figura 2.7d).

Na fluidização de sistemas gás-sólido, as bolhas de gás coalescem e aumentam de tamanho conforme vão ascendendo através do leito. Quando o leito é formado por partículas finas, estas deslizam sobre os contornos das bolhas maiores de gás até expandirem-se pelo leito. Esse comportamento é conhecido como *slugging*, e no caso de partículas grandes e pesadas, a porção do leito acima das bolhas é empurrada para cima, como um pistão; algumas partículas caem para o *slug* de baixo e conforme vão subindo, essas porções de sólido desaparecem. Após esse período, outros *slugs* formam-se e o movimento oscilatório instável é repetido. Este é o chamado *slug* flutuante (Figura 2.7e) e a presença de *sluggings* são especialmente encontradas em leitos longos e estreitos.

Desta forma, aumentando-se ainda mais a velocidade do gás, o leito deixa o clássico regime borbulhante e entra no regime de fluidização turbulenta, fluidização rápida e finalmente transporte pneumático em fase diluída.

A *fluidização turbulenta* pode ser caracterizada pela velocidade do gás entre a mínima para a fluidização turbulenta e a velocidade terminal das partículas, onde são observadas pequenas regiões de vazios, movimento desordenado de partículas, flutuações pequenas de pressão como também apresenta a superfície superior indefinida (Figura 2.7f).

Os regimes turbulentos e de fluidização rápida utilizam altas velocidades superficiais de gás, nesses casos existem agitações mais intensas no leito e o movimento dos sólidos torna-se mais vigoroso. A transição do regime turbulento para a fluidização rápida ocorre na velocidade terminal da partícula, em que um significativo número de partículas deixa o leito pelo topo da coluna. Quando a velocidade terminal é excedida, mudanças bruscas na queda de pressão com o aumento da vazão desaparecem. A transição da fluidização rápida para o *transporte pneumático/hidráulico de sólidos* (Figura 2.7g) ocorre quando a fase densa na base do leito desaparece e todos os sólidos presentes podem ser elutriados ou arrastados pelo gás.

2.4.2. Classificação do tipo de partícula

Em função do grande número de trabalhos desenvolvidos utilizando uma variedade de materiais particulados e sabendo que o comportamento de sistemas fluidizados borbulhantes depende de várias propriedades das partículas sólidas como: diâmetro, massa específica, conteúdo de finos e coesividade, conhecer o comportamento de um pó e a fluidodinâmica do sistema são de extrema importância para o completo estudo do processo.

Desta forma, Geldart (1973) sugeriu a classificação de partículas sólidas, ou pós, em quatro diferentes grupos, caracterizados pela diferença de massa específica entre o sólido e o gás ($\rho_s - \rho_f$), e pelo diâmetro médio da partícula. Na Figura 2.8 é apresentado o diagrama simplificado para a classificação dos pós, em contato com ar, nas condições ambientes, sendo a partir da caracterização do sólido que se estabelece o modelo aerodinâmico e que levará à escolha adequada do tipo de equipamento a ser projetado. Os grupos são mostrados a seguir e podem ser visualizados na Figura 2.8.

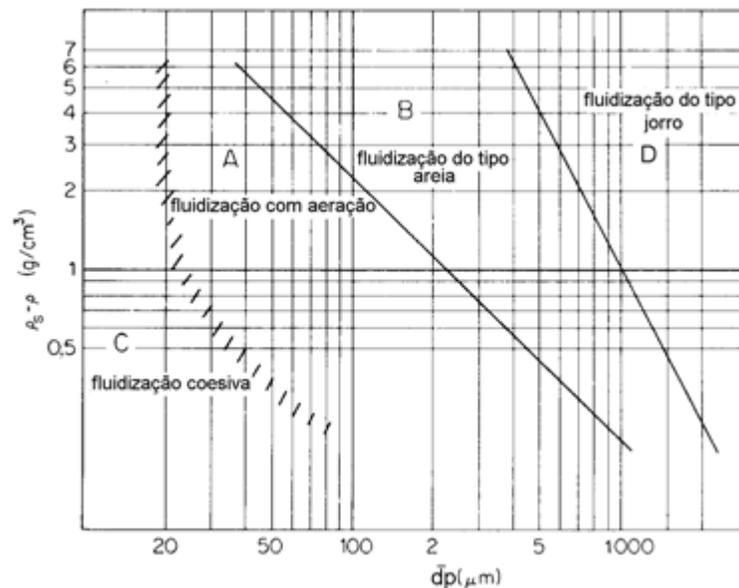


Figura 2.8. Diagrama de Geldart para classificação de partículas

Grupo A: As partículas deste grupo apresentam diâmetro médio pequeno (20-100 μm) e baixa massa específica (menor que 1,4 g/cm^3), e possui uma grande faixa de fluidização entre a velocidade de mínima fluidização e a velocidade para iniciar as bolhas, proporcionando alta expansão do leito e alta mistura do gás e do sólido. Quando a velocidade do gás aumenta acima da velocidade de bolhas, a fluidização é borbulhante e é caracterizada por bolhas ascendem mais rápido que o gás através do leito de sólidos; as bolhas dividem-se e coalescem quando sobem em direção ao topo do leito e quando as bolhas atingem o diâmetro do leito, o regime torna-se pistonado.

Grupo B: as partículas deste grupo encontram-se na faixa de diâmetro e massa específica, $40 \mu\text{m} < d_s < 500 \mu\text{m}$ e $4 \text{ g/cm}^3 > \rho_s > 1,4 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Essas partículas fluidizam bem com vigorosa ação das bolhas e rápido crescimento das mesmas, que aparecem

logo após a velocidade de mínima fluidização. O tamanho das bolhas aumenta com a altura do leito e a velocidade do gás em excesso, apresentando expansão do leito e mistura de partículas moderadas. A areia é um exemplo típico desse grupo.

Grupo C: são partículas com propriedades coesivas e de diâmetro pequeno, é extremamente difícil de fluidizar devido às forças interpartículas, com a formação de canais e aglomerados ou a combinação de ambas, sem formação de bolhas. Entretanto, o uso de agitadores mecânicos ou mesmo de vibração podem quebrar os caminhos preferenciais, melhorando assim a fluidização. Proporciona também baixa expansão do leito e apresenta pobre mistura dos sólidos.

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

2.4.3. Parâmetros fluidodinâmicos

De modo a compreender o mecanismo de fluidização de sólidos em um dado processo, torna-se importante a determinação de parâmetros fluidodinâmicos, como velocidade, porosidade e queda de pressão na condição de mínima fluidização, os quais representam o comportamento do leito poroso pela passagem de fluido através do mesmo. Desta forma, para que estes parâmetros possam ser determinados, deve-se analisar o efeito da velocidade superficial do fluido sobre o gradiente de pressão (curva de fluidização), pois o cálculo confiável deste parâmetro é essencial para o projeto de um leito fluidizado.

2.4.3.1. Porosidade de mínima fluidização e expansão do leito

A suspensão das partículas é obtido através da passagem de uma corrente de gás, a uma certa velocidade pelo leito de partículas de diâmetro dp ; o leito formado dessa maneira é caracterizado pela porosidade (ε). A porosidade de um leito corresponde a fração de vazios presente em um leito de partículas, e a porosidade na mínima fluidização (ε_{mf}) corresponde a porosidade do leito na condição de mínima fluidização.

Considerando um leito de partículas sustentado em um distribuidor de gás, projetado para um fluxo ascendente uniforme gasoso, a fluidização dar-se-á quando o equilíbrio entre a força de arraste promovida pelo fluxo ascendente do gás em movimento tornar-se igual ao peso aparente¹ das partículas (Equação 2.2). Dessa forma, para a condição de mínima fluidização, teremos:

$$P_A \cdot A - P_B \cdot A = \text{Peso} - \text{Empuxo} \quad (2.2)$$

$$\Delta P_{mf} A = \rho_S V_S g - \rho_f V_S g \quad (2.3)$$

rearranjando tem-se:

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = (\rho_S - \rho_f)(1 - \varepsilon_{mf})g \quad (2.4)$$

A = área da seção transversal do leito.

ε_{mf} e H_{mf} = porosidade e altura do leito na condição de mínima fluidização.

Desta forma, experimentalmente, determina-se a porosidade de um leito fluidizado na condição de mínima fluidização por:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P_{mf}}{(\rho_S - \rho_f)gH_{mf}} \quad (2.5)$$

A expansão do leito (E) refere-se a variação da altura dos sólidos em relação a altura de mínima fluidização, fornecendo a percentagem de aumento da altura do leito de partículas.

$$E = \frac{H - H_{mf}}{H_{mf}} 100\% \quad (2.6)$$

2.4.3.2. Velocidade de mínima fluidização e queda de pressão no leito

A velocidade superficial do gás em que a queda de pressão se iguala ao peso dos sólidos é denominada de velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), condição na qual a fluidização se instala. Diversas correlações apresentadas na literatura para estimativa da velocidade de mínima fluidização são baseadas na Equação de Ergun. Contudo há muita incerteza nos cálculos de U_{mf} ,

¹ Entende-se por peso aparente o peso das partículas menos o peso do fluido ascendente (empuxo).

pois em geral, considera-se o fluxo laminar no leito e muitos autores restringem-se a correlações empíricas de aplicabilidade limitada.

A velocidade de mínima fluidização, em um meio poroso composto de partículas de um dado diâmetro, pode ser estimada através de uma extrapolação para a condição de mínima fluidização da clássica correlação proposta por Ergun (1952), e expressa por:

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu}{(\phi_s d_p)^2} u_{mf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \rho}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s d_p} u_{mf}^2 \quad (2.7)$$

Rearranjando:

$$(\rho_s - \rho_f)(1 - \varepsilon_{mf})g = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu}{(\phi_s d_p)^2} u_{mf} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mf}) \rho}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s d_p} u_{mf}^2 \quad (2.8)$$

Ou ainda:

$$150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \text{Re}_{mf} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \text{Re}_{mf}^2 = \text{Ar} \quad (2.9)$$

Usualmente quando os valores de ε_{mf} e/ou ϕ não são conhecidos, pode-se estimar U_{mf} , para um leito de partículas irregulares, e a Equação 2.9 pode ser reescrita na seguinte forma:

$$K_1 (\text{Re}_{mf})^2 + K_2 \text{Re}_{mf} = \text{Ar} \quad (2.10)$$

onde,

$$K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi^2} \quad (2.11)$$

Segundo o trabalho pioneiro de Wen e Yu (1966) os parâmetros K_1 e K_2 permanecem praticamente constantes para diferentes tipos de partículas em uma ampla faixa de condições ($0,001 < \text{Re}_{mf} < 4000$), proporcionando estimativas de U_{mf} com desvio da ordem de $\pm 34\%$. Assim, com base na equação de Ergun; Wen e Yu (1966) reescreveram a equação para determinar a velocidade de mínima fluidização na forma:

$$U_{mf} = [33,7^2 + 0,0408\text{Ar}]^{1/2} - 33,7 \quad (2.12)$$

Como a U_{mf} é uma importante variável de projeto num sistema fluidizado, esta tem sido alvo de uma grande quantidade de trabalhos experimentais numa ampla variedade de condições.

Desta forma, tomando por base o trabalho de Wen e Yu (1966), outros pesquisadores também publicaram valores para K_1 e K_2 . A Tabela 2.4 sumariza algumas correlações encontradas na literatura.

Tabela 2.4. Correlações da literatura para estimar velocidade de mínima fluidização

Equação/Referência	$K_2/2K_1$	$1/K_1$
WEN e YU (1966)	33,7	0,0408
RICHARDSON (1971)	25,7	0,0365
SAXENA e VOGEL (1977), dolomita: altas T e P	25,3	0,0571
BABU <i>et al.</i> (1978), para Re_{mf} variando de 0,02 a 200	25,3	0,0651
GRACE (1982), para Ar variando de 1 a 10^8	27,2	0,0408
LUCAS <i>et al.</i> (1986), ϕ variando entre 0,5 a 0,8	32,1	0,057
CHITESTER <i>et al.</i> (1984), para partículas grossas e $Re_{mf} > 1000$	28,7	0,0494

Segundo Lippens e Mulder (1993), a Equação 2.12 permite encontrar com facilidade o valor da U_{mf} , porém devido assumir valores médios para ε_{mf} e ϕ acaba gerando desvios significativos. Estes autores compararam 33 correlações para o cálculo da velocidade de mínima fluidização para diferentes substâncias em condições ambientes e concluíram que a equação de Ergun é que melhor descrever o comportamento de leitos fluidizados sob condições de mínima fluidização, por apresentar os menores desvios padrão (em relação aos dados experimentais usados), para altos e baixos valores de Reynolds.

A operação de um leito fluidizado dentro de um específico e estável estado fluidodinâmico é importante para o controle das interações partícula-partícula e gás-partícula devido os efeitos de desgaste das partículas e dos parâmetros de transferência de calor no leito. Muitos pesquisadores têm usado as curvas de fluidização, obtidas a partir de diferentes metodologias, para determinar os índices de qualidade da fluidização, que incluem formação, ascensão e ruptura das bolhas de gás, velocidade e tamanho das bolhas, movimento dos sólidos e propagação das ondas de pressão através do leito.

Desta forma, são encontradas na literatura curvas fluidodinâmicas, em função do sistema particulado analisado, apresentando algumas formas características distintas. As Figuras 2.9 e 2.10 exemplificam algumas destas curvas para os diferentes sistemas encontrados nas condições práticas.

A Figura 2.9 é uma curva típica de fluidização para partículas médias e de granulometria uniforme apresentada em Kunii e Levenspiel (1991) e a análise desta figura indica os regimes de fluidização e os parâmetros de interesse em um processo de fluidização. Inicialmente tem-se uma relação linear entre a velocidade e a queda de pressão dentro do leito o que caracteriza a operação em leito fixo (A–B), pois o fluxo de ar escoava através do leito a uma taxa pequena sem provocar movimento das partículas. A partir deste ponto, com um pequeno aumento do fluxo de gás, as partículas começam a vibrar e mover-se em algumas regiões do leito, caracterizando o chamado leito expandido (B–C). Observa-se que com o aumento da velocidade superficial do gás, atinge-se um valor de queda de pressão máxima ($\Delta P_{\text{máx}}$ – ponto C); a partir deste ponto o gás consegue vencer a força peso da massa de partículas e as forças interpartículas. Nesse instante as partículas começam a movimentar aleatoriamente e a queda de pressão diminui para F onde a fluidização se instala, e após pequenas oscilações, atinge-se um valor constante chamado queda de pressão de mínima fluidização (ΔP_{mf} – ponto F). Este comportamento constante caracteriza um sistema ideal com partículas uniformes.

Após o estabelecimento completo da fluidização, como ilustrado na Figura 2.9, procedendo-se o caminho de volta, ou seja, diminuindo a velocidade do gás, as partículas fluidizadas acomodam-se na forma de um leito fixo expandido, com porosidade ϵ_{mf} . Com a vazão de gás eventualmente cessada, uma suave acomodação ou vibração do leito reduzirá sua porosidade para seu valor estável inicial de ϵ_m . Geralmente, U_{mf} é tomado como a intersecção da linha ΔP versus velocidade do gás do leito fixo de porosidade ϵ_{mf} (no retorno) com a linha horizontal correspondente à m_s/A (Figura 2.9).

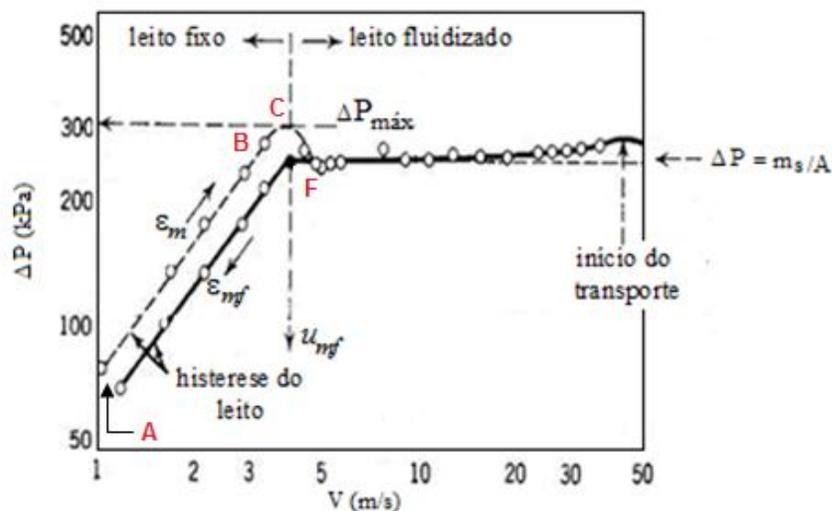


Figura 2.9. Curva típica de fluidização para partículas médias e de tamanho uniforme (adaptado de Kunii e Levenspiel, 1991)

De acordo com Gauthier, Zerguerras e Flamant (1999), para algumas misturas binárias de partículas, além da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), as velocidades de fluidização incipiente (U_{fi}) e de fluidização completa (U_{fc}) são importantes na caracterização do sistema fluidodinâmico. Na Figura 2.10, observa-se que a abscissa do ponto que intercepta as curvas de leito fixo e leito semi-fluidizado corresponde a velocidade de fluidização incipiente (U_{fi}), já a abscissa do ponto de intersecção das curvas de leito semi-fluidizado e de leito completamente fluidizado equivale à velocidade de fluidização completa. Por fim a velocidade de mínima fluidização encontra-se na região chamada domínio de transição pertencente entre as duas velocidades U_{fi} e U_{fc} .

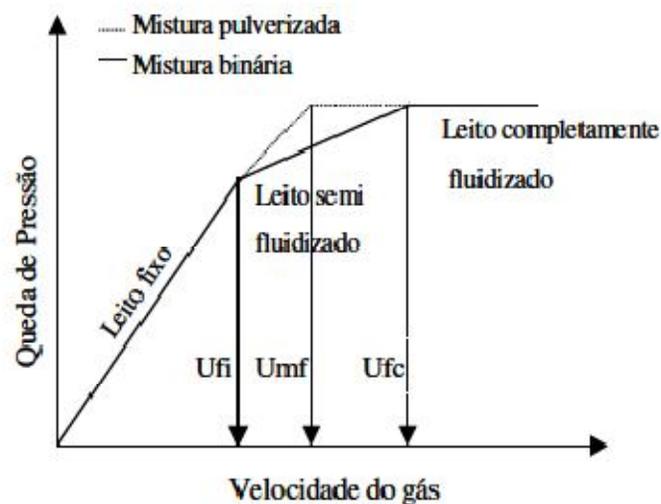


Figura 2.10. Curva fluidodinâmica para leitos homogêneos e de misturas binárias (Fonte: Gauthier, Zerguerras e Flamant, 1999)

Um grande número de trabalhos tem sido publicado nos últimos anos avaliando a fluidodinâmica de diferentes tipos de partículas, assim na Tabela 2.5 são sumarizadas algumas destas publicações abordando não apenas correlações preditivas para a velocidade de mínima fluidização como a influência de parâmetros operacionais no comportamento fluidodinâmico em leito fluidizado.

Tabela 2.5. Publicações relacionadas a fluidodinâmica em leito fluidizado

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Gauthier, Zerguerras e Flamant (1999)	Areia	Avaliar a influencia da distribuição do tamanho de partículas do grupo B e D de Geldart no comportamento fluidodinâmico e prever as velocidades de fluidização dos pós característicos.	<ul style="list-style-type: none"> – Pós com distribuição de diâmetro tipo Gaussiana fluidizam com uma velocidade de fluidização incipiente (U_{fi}) aproximadamente igual aos pós com diâmetros uniformes, podendo desta forma, estimar sua U_{mf} por qualquer correlação adequada para pó com diâmetros uniformes; – Ao contrário das partículas anteriores, partículas com distribuição grande de diâmetros e misturas binária têm comportamento fluidodinâmico muito diferente, embora semelhantes entre si. Para estas misturas, é necessária a estimativa da U_{fi} e U_{fc} para descrever o comportamento. – A extensão do domínio de transição é função da distribuição de diâmetro de partículas, pois partículas com distribuição tipo Gaussiana dificilmente segregam comportando-se como as de diâmetro uniforme, enquanto que as misturas binárias e as com grande distribuição de diâmetro segregam; – Os resultados experimentais para as U_{fi} e U_{fc} foram comparados com a U_{mf} prevista por diversas correlações existentes para misturas binárias. A maioria delas apresentaram resultados satisfatórios para partículas com diâmetros médios menores que 1,5 mm, mas apenas uma foi satisfatória para diâmetros maiores. Portanto foi proposto duas correlações (<i>Re versus AR</i>) para prever as velocidades características que se encaixem nos resultados experimentais para uma ampla faixa de diâmetro médio.
Nascimento <i>et. al.</i> (2001)	Mistura de milho/areia	Verificar o efeito da fração ponderal de milho e da temperatura de operação na velocidade e na porosidade de mínima fluidização.	<ul style="list-style-type: none"> –O aumento da fração de milho favorece a elevação da velocidade de mínima fluidização e conseqüentemente a porosidade do leito. –O aumento da temperatura favorece a diminuição da velocidade de mínima fluidização com a fração e milho constante.

Tabela 2.5. Publicações relacionadas a fluidodinâmica em leito fluidizado (continuação)

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Coltters e Rivas (2004)	90 tipos de partículas com diferentes características	Propor uma correlação para estimar a velocidade de mínima fluidização	<ul style="list-style-type: none"> - Uma nova relação para a previsão da velocidade de fluidização mínima é proposta sem a necessidade de estimar parâmetros característicos do sistema como fator de forma e porosidade do leito; - Verifica-se que a correlação proposta prevê valores de U_{mf}, que estão em excelente concordância com os dados experimentais relatados na literatura sobre uma gama de sistemas gás-sólido fluidizado e com um coeficiente de correlação maior que 0,99.
Felipe e Rocha (2007)	Areia, celulose microcristalina, FCC e alumina	Predizer a velocidade de mínima fluidização no sistema gás-sólido em leito fluidizado, para partículas do grupo A e B de Geldart e avaliar metodologia do desvio padrão de modo a comparar os resultados obtidos para medições de flutuação de pressão feitas em dois lugares diferentes: acima do distribuidor e na câmara <i>plenum</i> .	<ul style="list-style-type: none"> - Para uma estimativa confiável da U_{mf} a sonda de pressão não pode ser instalada muito próxima ao distribuidor de ar; - Os métodos de medições de pressão avaliados, absoluta e diferencial, mostraram-se adequados, pois não foram significativas as diferenças nos resultados, para nem uma das formas de medição de pressão; - A câmara <i>plenum</i> mostrou ser o lugar mais adequado para a obtenção de sinais de pressão, obtendo resultados equivalentes em termos de precisão em relação aos pontos localizados muito acima do distribuidor e sem tendência de entupimento da sonda. - A metodologia de flutuação de pressão do leito por medições de desvios padrão mostrou-se adequada para estimar U_{mf}, não apenas para os sólidos do tipo B, mas também para os do tipo A da classificação de Geldart; - Foi possível estimativa a U_{mf} dentro de uma gama amplas de velocidades de ar. A relação linear entre o desvio padrão da pressão do leito e velocidade do fluido persiste a partir do início formação de bolhas no leito até próximo a fluidização turbulenta.

Tabela 2.5. Publicações relacionadas a fluidodinâmica em leito fluidizado (continuação)

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Girimonte e Formisani (2009)	FCC, Areia e corindo	Estudar a influencia da temperatura operacional sobre a transição de um leito fluidizado e o regime borbulhante.	<ul style="list-style-type: none"> – Todos os sólidos investigados, incluídos no grupo A de classificação Geldart, apresentaram expansão homogênea após fluidização em todas as temperaturas avaliadas; – Os métodos ópticos que tem por base na detecção de queda de pressão mínima não foram confiáveis para determinar corretamente o ponto de partida do regime borbulhante. Somente a análise de expansão do leito em função da velocidade de fluidização permitiu avaliar a sucessão de fenômenos através do qual um fluxo estável de bolhas atravessa o leito de sólidos; – O aumento da temperatura de fluidização acima do nível do ambiente não é traduzida integralmente em uma maior capacidade de expansão da fase particulada, como demonstrado pelo fato de que os valores de porosidade do leito e da velocidade do gás medido no ponto de máxima expansão ($\epsilon_{mb,e}$ e $U_{mb,e}$, respectivamente) apresentam tendências praticamente paralelas aos da ϵ_{mf} e U_{mf}, e estão bem correlacionados pela equação Richardson-Zaki.

2.4.4. Velocidade Terminal e Caracterização dos Regimes de Fluidização

A velocidade terminal (u_t) de uma partícula, em um fluido newtoniano, é usualmente estimada a partir de interações matemáticas das expressões clássicas de Re em função de C_D . Entretanto, para simplificações dos cálculos, são encontradas na literatura algumas correlações explícitas, com diferentes graus de complexidade e com diversas constantes empíricas, para prever u_t em função das características do sistema, como as descritas em Clift, Grace e Weber (1978) e Haider e Levenspiel (1989).

Segundo Kunii e Levenspiel (1991) a velocidade terminal pode ser obtida a partir da representação gráfica das Equações 2.13 e 2.14 (Figura 2.11) o que permite uma estimativa direta da u_t , a partir de d_p e das propriedades físicas do sistema.

$$d_p^* = \left(\frac{3}{4} C_D Re_p^2 \right)^{1/3} = d_p \left[\frac{\rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (2.13)$$

$$u^* = \left(\frac{3 Re_p}{4 C_D} \right)^{1/3} = u_t \left[\frac{\rho_s^2}{\mu (\rho_s - \rho_g) g} \right]^{1/3} \quad (2.14)$$

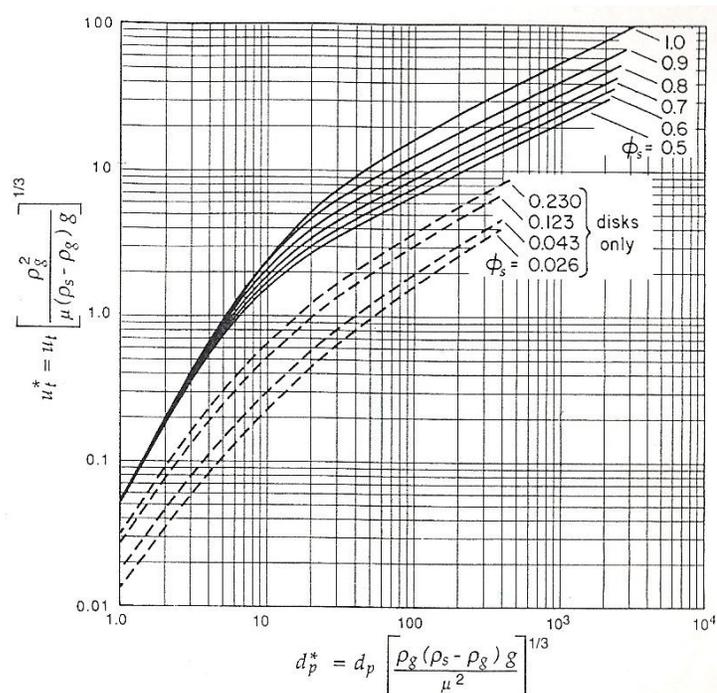


Figura 2.11. Diagrama para estimar a velocidade terminal de partículas (Fonte: Kunii e Levenspiel, 1991)

A identificação dos diferentes tipos de regimes em sistemas gás-sólido tem sido uma preocupação de muitos pesquisadores conforme descrito em Kunii e Levenspiel (1991), por ser de grande importância não somente para os projetos destes sistemas, mas também para a caracterização da qualidade da operação dos mesmos.

Os sistemas gás-sólido apresentam uma faixa larga de regimes de fluxo, seus limites de transição não são bem definidos, em especial quando se opera a altas velocidades de fluidização.

A caracterização dos diferentes modos de estado de fluidização pode ser feita tomando por base avaliação *on line* da amplitude espectral dos desvios padrão das flutuações de pressão no interior do leito ou mesmo utilizando diagramas, como o desenvolvido por Grace (1986), e ilustrado na Figura 2.12, útil nas aplicações de engenharia.

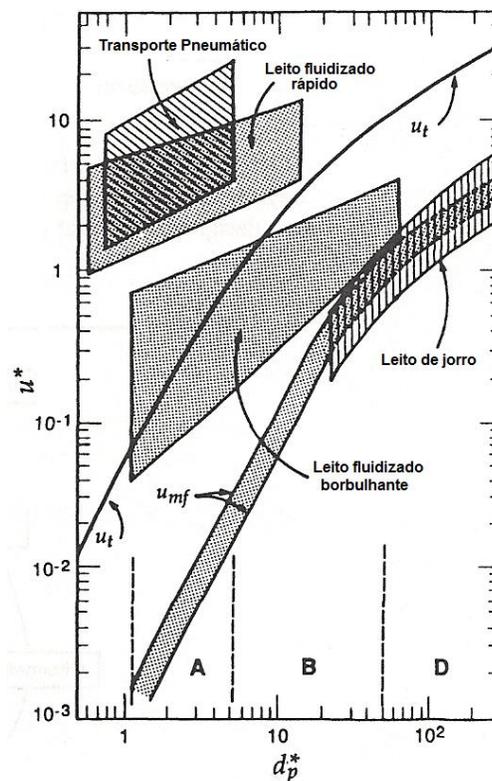


Figura 2.12. Diagrama utilizado para estimar os regimes de fluidização a partir de u_t^* e d_p^* (Fonte: Kunii e Levenspiel, 1991)

2.5. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O termo recobrimento de partículas abrange uma grande variedade de operações unitárias praticadas por um vasto número de indústrias de processamento, como por exemplo, as indústrias de beneficiamento de minério, fármacos, alimentos, cosméticos e produtos agrícolas. Esses processos incluem a produção de comprimidos, briquetes de combustíveis sólidos, minérios, produtos químicos industriais, fertilizantes, moldagem de polímeros, cerâmicas e pós metálicos prensados (ENNIS, 1996; TENOU e PONCELET, 2002).

O recobrimento é uma técnica que objetiva revestir a superfície de partículas, utilizando uma camada de solução ou suspensão. O processo consiste basicamente em se aplicar uma solução, sobre partículas em movimento de modo a promover uma distribuição homogênea por todo o leito de sólidos. O movimento das partículas pode resultar da passagem de uma corrente de ar aquecida que irá facilitar a evaporação do solvente, promovendo então a secagem das partículas revestidas.

Segundo Freire e Oliveira (1992) existem diversas razões para se aplicar o recobrimento em partículas, que vão desde fatores estéticos ao controle da taxa de dissolução de substâncias químicas e incluem:

- proteção de um produto da ação de agentes ambientais, principalmente umidade, luz e calor.
- facilitar a manipulação de produtos, em especial na indústria farmacêutica onde o recobrimento minimiza a possibilidade de contaminação do produto.
- melhorar a aparência estética.
- mascarar odores e sabores desagradáveis.
- aumentar a resistência mecânica do produto.
- reduzir a taxa de dissolução de substâncias químicas.

A qualidade do recobrimento de partículas é função do tipo de aplicação a que se destina, sendo em alguns casos admitidas pequenas imperfeições e em outros o recobrimento uniforme é de fundamental importância, como na liberação controlada de substâncias ativas em produtos farmacêuticos. Kleinbach e Riede (1995) classificam o recobrimento nos seguintes tipos:

- Tipo A: considerado o recobrimento ideal, onde ocorre um recobrimento integral de todas as partículas com uma camada de espessura uniforme. Neste caso observa-se uma relação linear entre a taxa de liberação do princípio ativo e o tempo.

- Tipo B: apresentam recobrimento intacto, porém com espessura variando, como consequência, a quantidade de substância ativa liberada varia com o tempo de forma não linear. Em função disso, o componente de interesse é liberado mais rapidamente no início, seguindo de modo suave. A velocidade de liberação do princípio ativo é inversamente proporcional à espessura do recobrimento.
- Tipo C: constata-se imperfeições na camada de recobrimento de algumas partículas, resultando na quase imediata liberação do princípio ativo, proporcionando uma descontinuidade no início da curva de liberação e em seguida comportando-se de forma semelhante ao do tipo B.

Na Figura 2.13 são ilustrados os tipos de recobrimento acima descritos.

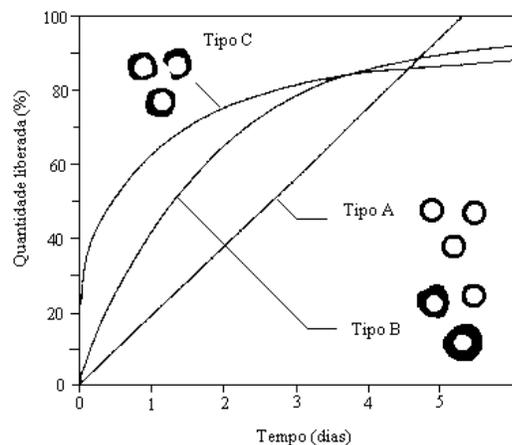


Figura 2.13. Comportamento da liberação de um componente ativo em função do tempo KLEINBACH e RIEDE (1995)

Conforme descrito em Freire e Oliveira (1992) e Rocha, Taranto e Moris (2009), os principais tipos de recobrimento podem ser classificados em três grandes grupos, como segue:

- Recobrimento, aglomeração ou granulação com suspensão à base de açúcar: é um processo que consiste na deposição, geralmente por atomização, de um líquido ligante (suspensão de açúcar) sobre a superfície do sólido. Os produtos obtidos por esta técnica apresentam características de: baixa rigidez e densidade aparente, ampla distribuição de tamanhos, estrutura porosa, boa dispersibilidade e solubilidade.
- Recobrimento do tipo filme: surgiu como técnica alternativa para dar solução a muitos problemas enfrentados no recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar. Os principais componentes utilizados na formulação da suspensão polimérica são: polímero (derivados de

celulose e acrílicos), plastificante, pigmentos (corante) e solvente. A maioria dos polímeros é dissolvida em água ou em solventes orgânicos. Caso o polímero não seja solúvel em água, como por exemplo, metil celulose e alguns acrílicos, eles podem ser aplicados na forma de dispersões aquosas (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

A glicerina, polietileno glicol, esteres de citrato e ftalato são exemplos de plastificante utilizados na formulação visando dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. É importante que o plastificante seja compatível com o polímero utilizado, para que as propriedades da película se mantenham estáveis durante o armazenamento.

Os solventes utilizados no recobrimento por filme pertencem basicamente aos seguintes grupos: álcoois, cetonas, éteres, hidrocarbonetos clorados ou água. A função dos solventes no processo de recobrimento é facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato, e uma boa interação solvente/polímero é requerida para obter um filme polimérico, na superfície do sólido, com característica uniforme e aderente, após a secagem do recobrimento.

Outras substâncias como os tenso-ativos (talco e estearato de magnésio) também compõem a formulação de uma suspensão de recobrimento e visam diminuir a tensão superficial da suspensão, melhorando o espalhamento da mesma sobre a superfície do sólido (melhorando a molhabilidade).

O dióxido de titânio é um opacificante, que incorporado à suspensão de recobrimento fornece ao revestimento uma coloração uniforme e associado aos corantes fornece filmes coloridos com finalidade estética, preservação de luminosidade e facilitar a análise da superfície recoberta após o processo de recobrimento.

As principais vantagens atribuídas ao recobrimento tipo filme são: pequena variação de peso (2 a 8 %), tamanho e forma do produto final; curto tempo de processamento; possibilidade de boa eficiência do processo pelo controle das variáveis operacionais; flexibilidade das formulações; boa resistência da cobertura. Já as principais desvantagens devem-se, em particular à utilização de solventes orgânicos, podendo favorecer combustão; intoxicação do operador e contaminação ambiental.

Segundo Rocha, Taranto e Moris (2009) a eficiência do processo de recobrimento por filme deve-se não somente a formulação e as propriedades físicas da suspensão de recobrimento como também a associação de diversos fatores como: a formação da gota do material de recobrimento, o contato e o espalhamento da gota na superfície da partícula e a evaporação do solvente, este último função das condições ótimas dos parâmetros velocidade, temperatura e

umidade do ar. Sendo o ponto estável deste processo a constância das propriedades termodinâmicas do ar, resultantes dos valores de saída da temperatura e umidade relativa do ar (secagem adiabática da suspensão de recobrimento à temperatura de bulbo úmido).

- Recobrimento por material fundido: é uma técnica onde geralmente não se utiliza solvente e segue as mesmas etapas do recobrimento por filme, exceto a evaporação do solvente que é substituída pela solidificação por resfriamento do material de recobrimento na superfície da partícula após aplicação do mesmo no estado liquefeito.

2.5.1. Mecanismos de crescimento de partículas

A compreensão dos mecanismos de atuação da força de adesão, pela fixação de partículas ou sua remoção das superfícies, nos mais variados processos com sistemas particulados, tem motivado as pesquisas em uma gama de operações industriais variando desde o processamento de materiais cerâmicos até a limpeza de sólidos no ar industrial. O esclarecimento deste fenômeno é fundamental na área científica e industrial, pois pode contribuir para minimizar não somente a poluição industrial, pela remoção de contaminante do ar atmosférico, como os processos onde a fricção, lubrificação e o desgaste de equipamento, são atuantes, e mais recentemente na encapsulação (recobrimento) de produtos da indústria farmacêutica, cosmética e agrícola.

A literatura descreve os mecanismos de crescimento de partículas, como governado por forças envolvidas na adesão em um sistema particulado, onde segundo Felicetti, Aguiar e Coury (2009) estas forças de adesão podem ser compreendidas como atração entre dois corpos sólidos, com superfície de contato comuns, e produzida pela existência de forças atrativas intermoleculares de ação a curta distância, favorecida pela presença de líquido (umidade) entre as superfícies. Já de acordo com Oláh e Vancso (2005) o termo adesão é atribuído às forças atômicas e moleculares responsáveis em manter duas fases juntas. Porém segundo Freire e Oliveira (1992), nos processos que envolvem recobrimento/granulação de sólidos em geral a definição mais utilizada descreve que força de adesão é a interação que ocorre entre uma partícula e um substrato, sendo função das propriedades físicas dos materiais e de processos físico-químicos envolvidos.

De um modo geral, a literatura relata dois mecanismos de crescimento de partículas, um deles iniciando em torno de um núcleo, no qual partículas menores colidem e aderem formando

camadas concêntricas, denominado de formação de camadas e outro por coalescência (Schaafsma *et al.*, 1998; Vonk *et al.*, 1997; Niewon e Rowe, 1985; Freire e Oliveira, 1992; Pietsch, 1997). A Figura 2.14 apresenta esquematicamente estes mecanismos básicos de crescimento de partículas.

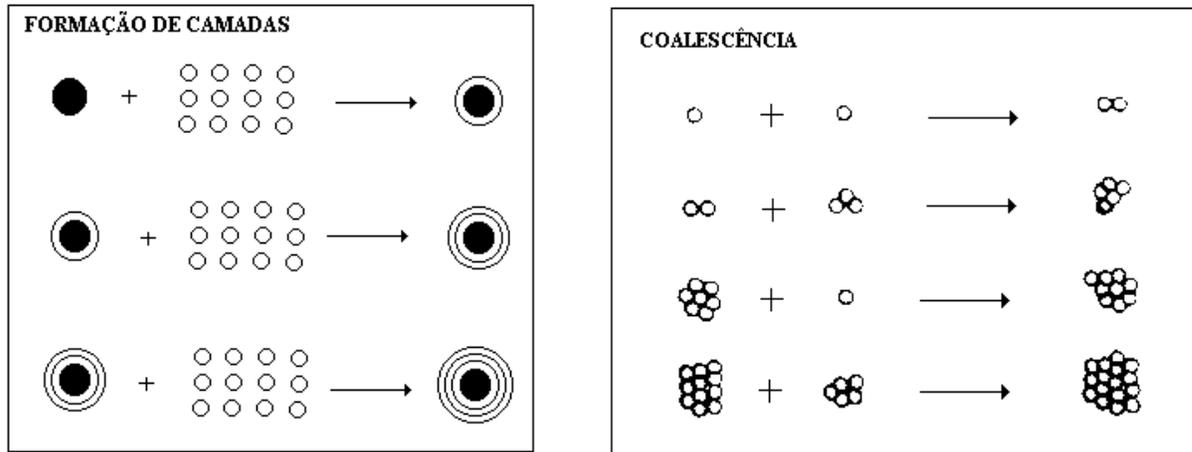


Figura 2.14. Mecanismo de formação de camadas (a) e coalescência (b) na granulação

Observa-se na Figura 2.14(a) que uma partícula pode aumentar de tamanho quando recoberta por camadas de um material sólido ou líquido em solução ou suspensão. Na Figura 2.14(b) verifica-se que o crescimento ocorre através da aglomeração de partículas entre si ocasionando um rápido crescimento dos grânulos. Neste caso o produto apresenta irregularidades e menor resistência mecânica do que aquele que cresceu pelo mecanismo de deposição de camadas (NIEWON e ROWE, 1985).

Freire e Oliveira (1992) afirmam que paralelamente ao processo de crescimento, atuam também mecanismos de redução de tamanho, que podem ocorrer por quebra das partículas, por fragmentação e conseqüente formação de pó, ou pela abrasão que ocasiona desgaste das partículas. Entretanto, esses mecanismos de redução não são de interesse ao processo o que devem ser minimizados ou evitados.

Uma descrição do mecanismo de crescimento de partículas pode ser visto em Vonk *et al.* (1997), que o divide formalmente em três estágios: nucleação, crescimento por coalescência ou por formação de camadas e quebra. A nucleação ocorre devido a presença de partículas com superfície úmida, seguida de colisão e formação de núcleos (comumente devido a alimentação de materiais úmidos). Durante a coalescência os *pellets* tornam-se mais densos devido a impactos mecânicos, pela colisão com as paredes do recipiente e com outros *pellets*.

Vonk *et al.* (1997) comentam ainda que essas teorias não podem ser aplicadas diretamente a granulação de partículas em equipamentos dotados de grande cisalhamento, pois as circunstâncias físicas são completamente diferentes. Baseados em experimentos definiram um mecanismo de crescimento de partículas usando um granulador de alta rotação, no tratamento de celulose microcristalina. A Figura 2.15 ilustra o mecanismo proposto para o crescimento das partículas.

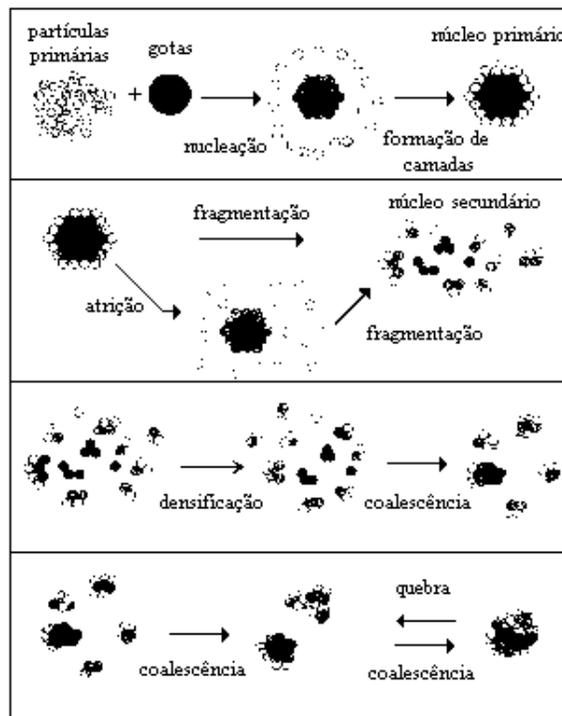


Figura 2.15. Mecanismo de crescimento de partículas usando um granulador de grande cisalhamento (Fonte: Vonk *et al.*, 1997)

Para que ocorra o crescimento de partículas é necessário que elas se liguem umas as outras e se mantenham unidas, o que resulta da ação de forças de adesão nos pontos de contato entre as partículas. Barcelos, Passos e Freire (2007) afirmam que muitas forças interpartículas são envolvidas no regime de leito de jorro, incluindo as forças de Van der Waals, eletrostáticas, capilar, tensão superficial e forças viscosas. Já Felicetti, Aguiar e Coury (2009) classificam-se estas forças de adesão em três grandes grupos: forças Van der Waals (F_{vdw}), eletrostática (F_e) e capilar (F_{cap}), mas o predomínio de uma ou várias destas forças depende das condições específicas do processo estudado e das propriedades físico-químicas dos materiais em contato.

De uma maneira geral, estas forças de adesão são influenciadas por uma gama de variáveis podendo ser citadas: tamanho, forma e rugosidade das partículas, umidade relativa do ar

e pressão de aplicação do contato, ou seja, a força de adesão total pode ser expressa como a soma destas três forças (Equação 2.15).

$$F_{\text{adesão}} = F_{\text{vdw}} + F_e + F_{\text{cap}} \quad (2.15)$$

No caso de materiais secos, a força mais importante é a de Van der Waals que surge do movimento aleatório dos elétrons, produzindo áreas transitórias de cargas concentradas chamadas dipolo, ou seja, resulta da interação de cargas como: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, produzindo forças atrativas. A força de Van der Waals diminui rapidamente com a distância de separação entre as superfícies e, conseqüentemente, esta influência estende-se apenas por alguns diâmetros moleculares longe de superfície (FELICETTI, AGUIAR e COURY, 2009).

As forças eletrostáticas, sempre presentes em sólidos particulados, são resultantes do atrito entre as partículas e entre as partículas e as paredes do equipamento, ou do simples contato entre superfícies. Segundo Schubert (1984) partículas maiores ou iguais a 0,1 μm carrega alguma carga eletrostática que induz uma carga igual, mas de sentido contrário na superfície adjacente, sendo o tipo mais comum a de Coulomb. Felicetti, Aguiar e Coury (2009) afirmam que a força eletrostática de indução é da ordem de dez vezes menor que a força de Van der Waals, sendo o principal papel desta força, contribuir na captura de partículas em processos de filtração ou na sua orientação durante a sedimentação e/ou aglomeração. Estes dois tipos de forças presentes são de uma magnitude na ordem de 10^{-5} N conforme afirma Sevilhe, Willett, Knight (2000) quando comparou o peso e a ação das forças sobre pontes líquida.

Segundo Freire e Oliveira (1992) as pontes líquidas (forças capilares), mais intensas que as forças de Van der Waals e eletrostáticas, resultam da presença de umidade entre a superfície das partículas e provocam o surgimento de forças de adesão entre elas, que dependem dos seguintes parâmetros: tensão superficial do líquido, ângulo de contato entre o líquido e sólido, relação entre as quantidades de líquido e sólido, distância entre as superfícies sólidas e geometria dos elementos sólidos.

As pontes sólidas são resultantes da conversão das pontes líquidas em uma estrutura permanente, que pode ocorrer por uma das formas: cristalização de materiais dissolvidos, endurecimento de ligantes, fusão das partículas ou ponto de fusão localizado, solidificação de materiais fundidos e reação química.

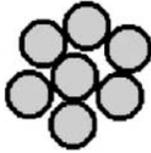
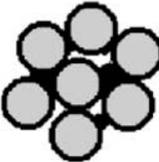
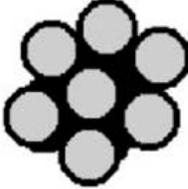
Felicetti, Aguiar e Coury (2009) afirmam também que a força capilar é 50 vezes maior que as forças de Van der Waals para superfícies lisas, embora a rugosidade possa reduzir ou até

mesmo eliminar estes efeitos, e que a presença de líquido, em quantidade superior àquela devido somente a umidade do ar, favorece a distribuição do mesmo no espaço entre as partículas.

Este fenômeno promove o maior contato entre partículas úmidas, aumentando a probabilidade de formação de ponte líquida bem como a magnitude das forças inter-partículas. Uma vez que a força capilar depende do nível de saturação de líquido no leito de sólidos, três estados distintos de união podem assim ser representados: estado pendular, capilar e funicular (Tabela 2.6).

No estado pendular, onde a quantidade de líquido é menor, o mesmo tende-se a concentrar nos pontos entre as partículas formando as chamadas pontes líquidas. As forças de ligação nas pontes líquidas formadas entre sólidos são a soma das forças devido a sucção capilar e a tensão de superfície do líquido. Ao aumentar a quantidade de líquido obtém-se primeiro o estado funicular. Em seguida, acontece o estado capilar em que todos os poros estão completamente cheios.

Tabela 2.6. Representação da distribuição de líquido na superfície das partículas*

Estado	Esquema	Características
<p><i>Pendular</i></p> <p>S^2 - baixo</p> <p>($\varepsilon \cong 0,4 \rightarrow 0 < S < 0,3$)</p>		<ol style="list-style-type: none"> 1. Pontes líquidas co-existem com camadas de líquidos adsorvidas. 2. Pontes líquidas formadas nos pontos de contato das partículas e não coalescem.
<p><i>Funicular</i></p> <p>S – intermediário</p> <p>($\varepsilon \cong 0,4 \rightarrow 0,3 < S < 0,8$)</p>		<ol style="list-style-type: none"> 3. Pontes líquidas e poros cheios de líquidos estão presentes paralelamente.
<p><i>Capilar</i></p> <p>S – alto</p> <p>($\varepsilon \cong 0,4 \rightarrow S > 0,8$)</p>		<ol style="list-style-type: none"> 4. Poros estão completamente cheios de líquidos. 5. Pontes líquidas não existem mais. 6. Pressão capilar é decisiva para a retenção do líquido.

* Adaptado de Barcelos, Passos e Freire (2007).

² Nível de saturação de líquido em um leito de partículas: $S = \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] (V_l - V_p)$, onde V_l é o volume de líquido adicionado no leito (m^3); V_p é o volume de partículas (m^3) e ε porosidade do leito sob condição estática.

Felicetti, Aguiar e Coury (2009) descrevem e afirmam que medidas experimentais de forças de adesão podem ser feitas determinando a força necessária para separar uma partícula de uma superfície. Estas podem ser medidas diretamente através de uma força centrífuga. Para materiais duros e superfícies limpa, uma expressão empírica útil para a força de adesão, baseada em medidas diretas em partículas de vidro e quartzo ($> 20 \mu\text{m}$) a 25°C é representada pela Equação 2.16.

$$F_{adesão} = 0,063D_p(1 + 0,009UR) \quad (2.16)$$

sendo que a força de adesão, é dada em Newton, o diâmetro da partícula, D_p , é dado em metro e a umidade relativa do ar, UR em percentagem.

Diante da importância da força de adesão na eficiência dos processos de recobrimento/granulação em leitos móveis, Rocha, Taranto e Moris (2009), resumem os recentes trabalhos descritos na literatura que abordam a adesão revestimento-partícula e a influência das propriedades da partícula e da suspensão nas características finais do produto. Indicando que a molhabilidade suspensão-partícula tem importância significativa na otimização dos processos de revestimento de partículas.

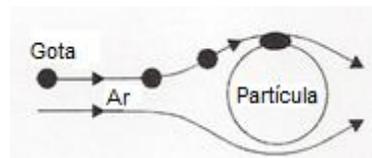
Vieira, Donida e Rocha (2004) estudando a fluidodinâmica do leito de jorro convencional durante o recobrimento de partículas inertes com suspensão polimérica aquosa afirmam que a queda de pressão no leito e a circulação de sólidos na região anular são afetadas pela presença de umidade durante o processo de recobrimento, tornando o sistema mais instável. Suspensões com baixo ângulo de contato, partículas porosas, com superfície uniforme, forma esférica e baixo ângulo de repouso favorecem o processo de recobrimento.

Em trabalho recente e dando continuidade aos trabalhos com recobrimento de sólidos, Donida *et. al.* (2007) correlacionaram o comportamento (estabilidade) fluidodinâmico de partículas inertes em leito de jorro nos processos de secagem e recobrimento de suspensões poliméricas, com as características físico-químicas das partículas e da suspensão, e observaram que, o trabalho de adesão (líquido-sólido) quantifica fisicamente a ligação do filme com o sólido, ou seja, a ocorrência e a eficiência do recobrimento da superfície sólida por um filme polimérico, em detrimento à secagem da suspensão, são obtidas em condições onde a molhabilidade do sólido pelo líquido é favorecida, condição esta em que a tensão superficial é mais alta e o ângulo de contato do sistema é menor que 70° .

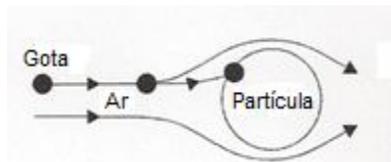
Uma revisão referente aos parâmetros influentes de adesão, suspensão-partícula, durante um processo de recobrimento podem também ser encontrados em Werner *et. al.* (2007). Os autores descrevem a ocorrência de dez fatores fenomenológicos durante o recobrimento de partículas (processo em nível-micro) que devem ser cuidadosamente analisados e/ou controlados, são eles: movimento das partículas no leito, atomização, colisão gotas-partículas, impacto das gotas e aderência, impacto de gotas e espalhamento, infiltração da suspensão na partícula, secagem, formação do filme, aumento da espessura da camada de revestimento e aglomeração inter-partículas.

Entretanto, destacam quatro como sendo fundamentais: secagem, impacto e espalhamento da gota, impacto e aderência da gota e aglomeração inter-partículas. Afirmam ser a capacidade de adesão (viscosidade) fator relevante nos últimos dois micro-processos de superfície, uma vez que ocorrem mudanças importantes deste parâmetro durante o processo de secagem/recobrimento.

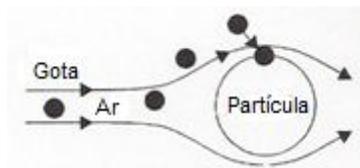
Werner *et. al.* (2007) afirmam que o processo de recobrimento atinge uma condição otimizada quando a combinação dos fatores eficiência dos choques e de adesão das gotas sobre a superfície do sólido é alcançada. Tal situação é melhor conduzida quando os mecanismos de transporte da gota até a superfície do sólido é compreendido. Segundo Guignon, Duquenoy e Dumoulin (2002) o transporte das gotas até a superfície das partículas ocorre por um dos três mecanismos: intercepção, inércia e difusão (Figura 2.16), no qual dependendo da relação tamanho da gota-partícula e da velocidade relativa, um dos mecanismos irão dominar.



Intercepção - mecanismo dominante para partículas de tamanho grande



Inércia – mecanismo dominante em recobrimento de partículas



Difusão – mecanismo dominante para gotas de tamanho muito pequeno

Figura 2.16. Mecanismo de colisão gota-partícula

2.5.2. Recobrimento de partículas em leito fluidizado

O recobrimento em leito fluidizado é um processo dinâmico e complexo, que consiste essencialmente na aspersão de uma suspensão de recobrimento, sobre o leito de sólidos movimentado por uma corrente gasosa ascendente. Esta suspensão, num processo simultâneo de umidificação e secagem, envolve a superfície das partículas formando uma camada uniforme sobre as mesmas.

Nesta técnica é aplicada no revestimento/secagem de partículas de tamanho pequeno e massa específica baixa, em geral classificadas como do grupo B de Geldart (Geldart, 1986), pois apresentam boa movimentação quando submetida a esta operação.

No que diz respeito aos efeitos indesejáveis que podem ocorrer durante o processo de granulação destaca-se o crescimento desordenado de partículas, que podem formar grandes aglomerados e conseqüentemente ocasionar o colapso do leito e o arraste dos finos para fora do equipamento (Nienow e Rowe, 1985). Conforme as observações de Kawai (1993), as características do produto são fortemente afetadas pelo conteúdo de umidade no leito fluidizado durante o processo de granulação. Diante disto, diversos autores têm direcionado os trabalhos de pesquisa visando analisar o processo de recobrimento em leito fluidizado, assim na Tabela 2.7 são sumarizadas algumas dessas publicações apresentando as características e os principais resultados obtidos.

Tabela 2.7. Publicações relacionadas ao recobrimento em leito fluidizado

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Dewettinck e Huyghebaert (1998)	crístais de cloreto de sódio	Avaliar o efeito das variáveis de processo (diâmetro da partícula, pressão de atomização e temperatura de entrada do ar) na eficiência de recobrimento, utilizando um projeto fatorial de experimentos.	<ul style="list-style-type: none"> – Foi observado um efeito significativo de segunda ordem para temperatura de entrada do ar, com valor ótimo em torno de 74°C, quando utilizado caseinato de sódio como um material de revestimento. – A condição ótima foi alcançada a baixas temperaturas do ar de entrada e altas pressões de atomização, sendo também um efeito combinado da produção de pequenas gotas e da diminuição da temperatura no leito. – As propriedades funcionais e a composição do material recoberto também apresentaram influência na eficiência do processo de recobrimento. – O tamanho e a velocidade das gotículas de revestimento foram significativos na eficiência do processo, favorecendo a evaporação prematura da gota.
Schaafsma <i>et. al.</i> (1999)	α -lactose monohidratada (lactose)	Estudar o efeito da distribuição da suspensão de recobrimento (PVP), da mistura de partículas no leito e da UR do ar, sobre o crescimento de partículas no processo de granulação em leito fluidizado, com atomização em pulsos de curta duração.	<ul style="list-style-type: none"> – O crescimento dos grânulos foi influenciado pela adsorção de umidade acima de 50%, resultado do aumento das forças interparticulares provenientes da espessa camada de líquido adsorvida na superfície e da redução na intensidade de mistura. – Concluíram que a atomização em pulsos tem grande potencial no controle do processo.
Sakai e Ataíde (2000)	Esferas de vidro	Estimar os efeitos das variáveis operacionais (diâmetro e carga das partículas e vazão da solução de recobrimento) na cinética de crescimento das partículas, na taxa de aglomerados e na eficiência do processo.	<ul style="list-style-type: none"> – Um modelo linear de primeira ordem mostrou-se adequado para descrever a cinética de crescimento. – Todos os parâmetros analisados foram significativos na cinética e na quantidade final de aglomerados, sendo esta última resposta bastante sensível à relação carga de partículas/vazão de suspensão. – Os resultados para eficiência do processo foram bastante satisfatórios, com valores acima de 80%.

Tabela 2.7. Publicações relacionadas ao recobrimento em leito fluidizado (continuação)

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Pont <i>et. al.</i> (2001)	areia e contas de vidro	Investigar o efeito das propriedades físico-químicas, viscosidade e molhabilidade da suspensão de recobrimento (CMC) na superfície e na cinética de crescimento do sólido.	<ul style="list-style-type: none"> – O aumento da tensão superficial e a diminuição do ângulo de contato favorecem o crescimento dos sólidos. – O crescimento dos grânulos foi negligenciado para partículas hidrofóbicas; – O aumento na viscosidade da suspensão de recobrimento também favoreceu a resposta avaliada.
Saleh, Stainmetz e Hemati (2003)	areia com várias faixas de diâmetro médio	Avaliar os efeitos do tamanho de partícula nas características do revestimento (teor de soluto, taxa de crescimento, eficiência da operação e qualidade da superfície recoberta).	<ul style="list-style-type: none"> – A taxa de crescimento e a eficiência diminuíram com o aumento do diâmetro da partícula; – O crescimento foi governado por formação de camadas para partículas superiores a 200 μm, enquanto que para partículas menores o processo se deu por aglomeração; – O valor de 30% de sólidos grossos no substrato utilizado favoreceu a eficiência e evitou aglomeração.
Silva, Rocha e Marsal (2004)	Celulose microcristalina	Estudar o recobrimento de celulose microcristalina com uma suspensão polimérica a base de Eudragit® e analisar a eficiência do processo, o crescimento relativo, o índice de aglomeração e o efeito do conteúdo de umidade das partículas antes do colapso do leito.	<ul style="list-style-type: none"> – O crescimento relativo dos grânulos foi evidenciado para partículas com maior diâmetro (0,355 mm). – Trabalhar como valores da vazão de suspensão acima de 6 g/mim só foi possível em processos intermitentes; – Grande distribuição de tamanho de partículas apresentou maior número de aglomerados (4%) e maior número de finos coletados pelo ciclone (3,7%); – Para uma pequena distribuição de partículas a quantidade de finos coletados foi inferior a 0,5%; – O conteúdo de umidade das partículas foi decisivo para indicar o momento em que o leito diminui a circulação das partículas e favorece o colapso do sistema; – O valor crítico do teor de umidade para que o colapso ocorra, foi de 22%. – O recobrimento foi satisfatório alcançando eficiência de 86%, para vazão da suspensão entre 8,9 a 15,9 g/mim, $P_{\text{atom}} = 20 \text{ psi}$ e $T_g = 60^\circ\text{C}$.

Tabela 2.7. Publicações relacionadas ao recobrimento em leito fluidizado (continuação)

Referência	Partículas	Objetivo	Principais Resultados
Rezende (2007)	Grânulo farmacêutico contendo paracetamol	Investigar a influência da vazão e da temperatura do ar de fluidização, do diâmetro das partículas e da vazão de suspensão no revestimento de sólidos farmacêuticos, empregando uma suspensão à base de Eudragit®	<ul style="list-style-type: none"> - Foi verificado que partículas com diâmetro pequeno (0,075 – 0,150mm) não apresentaram resultados satisfatórios levando ao empacotamento do leito de partículas; - Aumento na vazão de suspensão de recobrimento e no tempo de processamento favoreceu a eficiência do processo, resultando na formação de um filme mais espesso e modificando o perfil de dissolução do fármaco. - Os componentes presentes na formulação dos grânulos e na suspensão de recobrimento não causaram interferência nas leituras de absorvância que visavam analisar a liberação do componente de interesse.
Solís-Morales, Sáenz-Hernández e Ortega-Rivas (2009)	Cereal à base de trigo (cereal matinal)	Avaliar os parâmetros crocância, cor, sabor e resistência ao atrito do cereal submetido ao recobrimento (suspensão doce a base de chocolate) em leito fluidizado e comparar os resultados alcançados com um produto comercial e quando submetido a outras técnicas de revestimento.	<ul style="list-style-type: none"> - Não houve diferença significativa relacionada a cor do produto final, porém as amostras obtidas pelo recobrimento em leito fluidizado foram consideradas crocantes e com o sabor de chocolate mais acentuado que a amostra comercial; - Quanto ao atrito a amostra recoberta no leito fluidizado perdeu cerca de 1% da sua massa, enquanto que a amostra revestida com bentoneira reduziu 5% da massa, e as amostras comerciais quase 10%; - De uma maneira geral, os resultados obtidos sugerem que o recobrimento em leito fluidizado, para cereais à base de trigo, é mais satisfatório que o conduzido em panelas rotatórias.

2.5.3. Tecnologia de tratamento de sementes

A tecnologia de tratamento ou melhoramento de sementes é um termo usado na literatura para descrever técnicas de beneficiamento de sementes realizadas após a colheita e antes do plantio. Essas técnicas de tratamento pós-colheita visam melhorar a germinação ou facilitar a distribuição de sementes e de outros materiais necessários para a semeadura, aumentar a produtividade e o valor das sementes. Podem ser realizadas a partir de três métodos gerais: pré hidratação, recobrimento e acondicionamento (TAYLOR *et. al.*, 1998).

Scott (1989) analisa o termo tecnologia ou melhoramento de sementes de forma abrangente, onde não se especifica o método aplicado, mas indica que as sementes são submetidas a ação de componente químico, nutriente ou hormônio; a um processo, tal como umidificação e secagem; ou a várias formas de energia (radiação, calor, eletricidade, magnetismo). Isto também inclui, em menor escala, o termo sementes recobertas, obtidas pela aplicação de sólidos granulares finos, usualmente um fungicida ou inseticida, depositado sobre a superfície da semente em quantidades pequenas para proteger de doenças e/ou pragas.

As sementes variam muito em tamanho, forma e cor, sendo em muitos casos pequenas e irregulares o que dificulta o plantio. A tecnologia de recobrimento pode ser empregada nas seguintes situações: facilitar o plantio mecânico para alcançar uma uniformidade no espaçamento, agir como um agente protetor, identificar materiais genéticos, adicionar valor à semente e realçar sua aparência. Uma vez incorporado materiais com cores variadas, melhoram a apresentação das sementes, permitindo identificar cultivares dentro de uma empresa e de outras empresas, bem como identificar sementes tratadas ou cultivares transgênicos.

Taylor *et al.* (1998), Taylor e Harmam (1990) e Scott (1989) discutem dois métodos de recobrimento de sementes: granulação e recobrimento por filme. Na granulação ocorre a deposição de uma camada de um material inerte que pode alterar a forma e o tamanho original da semente, resultando num aumento significativo de peso e melhorando a tecnologia de plantio. No recobrimento por filme a forma geral e o tamanho das sementes são mantidos com um ganho mínimo de peso. Ambos os métodos podem conter micro nutrientes, inoculantes, polímeros, pesticidas, produtos biológicos, corantes e uma série de outros aditivos.

O objetivo geral da granulação é recobrir sementes individuais sem causar a aglomeração, também não é desejável que num mesmo pelete contenha duas ou mais sementes. O procedimento geral é fazer com que a massa de sementes entre em contato com dois

componentes: um material aglutinante, ou adesivo, e uma carga inerte. O processo é conduzido até que o volume final desejado seja obtido, após o que as sementes são secadas e armazenadas.

Segundo Taylor e Harmam (1990) os materiais aglutinantes utilizados no processo de granulação de sementes incluem: goma arábica, gelatina, amido, metilcelulose, álcool polivinílico, graxas a partir de polioxietilenoglicol e carboximetilcelulose. As cargas inertes os materiais particulados usados na granulação incluem: carbonato de cálcio, cal, gesso, talco, vermiculita, terra diatomácea, caulim, bentonita, zeólita e turfa.

O material de granulação pode atuar como uma barreira física para a difusão de água e oxigênio na semente e pode também dificultar a protusão do sistema radicular. Segundo Taylor e Harmam (1990) a composição do material de granulação pode ter uma influência direta no processo de germinação das sementes, especialmente sob condições adversas do solo.

No processo de recobrimento por filme utilizam-se formulações que consistem de uma mistura de polímeros, gomas ou aglutinante e os materiais comumente utilizados são: metilcelulose, dextrina, goma arábica, óleos vegetais ou parafínicos (TAYLOR e HARMAM, 1990).

Yamauchi e Chuong (1995) estudaram o estabelecimento do plantio de arroz comparando cultivares tolerantes com outras sementes com e sem cobertura de peróxido de cálcio, sob a profundidade da semeadura e nível de água, verificando que o nível de água apresentou um efeito pequeno quando as sementes foram semeadas na superfície do solo, entretanto o estabelecimento foi reduzido pelo aumento do nível de água quando as sementes foram semeadas abaixo da superfície do solo. Sementes recobertas com peróxido de cálcio apresentaram melhores resultados do que as cultivares mais tolerantes, porém sua germinação e o vigor diminuíram.

Utilizando sementes de alfafa e um equipamento tipo misturador horizontal descontínuo (Hobart), Tabil, Jr.; Sokhansanj e Tyler (1997) estudaram o processo de granulação, usando como suspensão de granulação: proteína de colágeno (0,2%), lignosulfonatos (1,25%), bentonita (5%), cal hidratada (1,9%) e amido de ervilha (0,74%) e observaram que o recobrimento melhora a durabilidade e a presença de cal proporciona *pellets* de maior dureza e resistência.

A composição do *pellet*, segundo Durrant e Loads (1986) influenciam diretamente na taxa de germinação especialmente sob condições adversas de solo. Argila aplicada para formar o pelete reduziu a emergência das sementes quando a semeadura foi realizada em solo úmido e peletes de materiais porosos apresentaram 5 a 10% maior resistência que os de argila e sob condições de solo seco, a emergência foi similar para todos os tipos.

Avaliando os materiais de peletização de sementes em bentoneiras adaptadas, e usado para pulverizar a solução de granulação uma pistola de pintura acionada por ar comprimido, Silva (1997) testou como material adesivo carboximetilcelulose, goma arábica, bentonita e diversas marcas de colas à base de acetato de polivinila. Como material de enchimento testou alguns de origem vegetal como: xaxim triturado, serragem de madeira, como também areia e calcário. Porém dentre os materiais utilizados os mais promissores como enchimento foram: areia fina, areia grossa, calcário grosso. Como material adesivo: bentonita e cola (Carcorez Extra), onde foram obtidos grânulos uniformes e de bom acabamento, que possibilitaram alta de germinação e de emergência das plântulas, semelhantes às sementes nuas. A maioria dos grânulos confeccionado com esses materiais retardaram a germinação, mas iniciada a emergência, não se notou qualquer diferença de comportamento das plântulas, em relação as sementes *in natura*.

Lucas *et. al.* (2000) analisou a eficiência do processo e a qualidade de sementes de soja recobertas, sob a ação dos parâmetros de processo e a adição de micronutriente e inoculantes no recobrimento em leito de jorro. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da vazão do ar de atomização e da vazão de suspensão favoreceu o rendimento do processo, entretanto, esta resposta decresce quando a vazão do ar de jorro é aumentada. A qualidade das sementes recobertas tendeu a diminuir, quando foram aumentadas as vazões do ar de atomização e de jorro, e as plantas germinadas a partir de sementes recobertas apresentaram melhor qualidade. Já a taxa de aumento de massa cresce no início do processo e em seguida atinge patamar de estabilidade.

O desempenho de sementes peletizadas de alfaca em função da temperatura de secagem e dos materiais de recobrimento (misturas de microcelulose e areia fina – enchimento, e suspensões aquosas de bentonita e acetato de polivinila – cimentante) foi avaliado por Silva, Santos e Nascimento (2002). A combinação de cimentantes utilizadas na peletização e a temperatura de secagem não afetaram significativamente a porcentagem final de germinação das sementes em gerbox. Todos os péletes apresentaram porcentagem de emergência semelhantes à obtidas com sementes nuas, apenas dois tipos de péletes apresentaram menor taxa de emergência em relação ao tratamento com desempenho máximo, sendo um tipo confeccionado com 50% de cola à base de PVA e secagem a 15°C e outro com 25% de cola PVA e secagem a 36°C. Os autores afirmaram também que todas as formulações utilizadas na peletização causaram redução na velocidade de germinação, independentemente da temperatura de secagem. Entretanto, quando semeadas em substrato orgânico e cultivadas em casa de vegetação, as sementes revestidas com as formulações propostas apresentaram índices de velocidade de emergência semelhantes aos das

sementes não peletizadas. Quanto à avaliação de semeio, verificaram um gasto médio de mão-de-obra 68% maior para semear as sementes não peletizadas. Observaram ainda nas bandejas semeadas com sementes nuas, células contendo mais de uma semente, o que é um aspecto negativo à produção de mudas, pois além de maior gasto de sementes, há necessidade de se realizar, posteriormente, o desbaste naquela célula com mais de uma plântula. Já as sementes peletizadas foram semeadas em semeadora mecânica, e não se observaram nenhum tipo de dano ou quebra dos péletes, causado pela semeadora.

O recobrimento de sementes de brócolos em leito de jorro e fluidizado foi estudado por Almeida (2002) e a peletização, pela técnica de jorro, por Costa (2003). Ambos os autores obtiveram resultados favoráveis à aplicação de revestimento em leito móvel, produzindo sementes recobertas individualmente de alta qualidade e com revestimento liso e uniforme. Observou-se que as sementes de brócolos podem ser jorradas e/ou fluidizadas sem causar danos às estruturas essenciais do embrião, possibilitando a normal emergência e desenvolvimento das plântulas. Os componentes utilizados na elaboração das suspensões poliméricas de recobrimento não prejudicaram a qualidade fisiológica das sementes.

Já Almeida, Davide e Oliveira (2002) analisaram a presença de fertilizante na peletização das sementes de uma espécie florestal, denominada *Guazuma Ulmifolia* Lam. A peletização foi realizada em bentoneira, utilizando como cimentante cola à base de PVA (20%) e como material de enchimento oito combinações de areia, fosfato simples, superfosfato. Os resultados indicaram que a presença dos fertilizantes, na suspensão de recobrimento afetou negativamente a germinação das sementes. A germinação das sementes sem recobrimento não diferiu das recobertas com areia, contudo com relação ao índice de velocidade de emergência diferiu dos demais tratamentos.

Diante deste contexto, Conceição Filho *et. al.* (1997), Oliveira *et. al.* (2003), Medeiros *et. al.* (2006), Queiroga *et. al.* (2007), Holbig (2007) e Conceição e Vieira (2008) ao avaliarem o processo de recobrimento e o desempenho de diferentes materiais de recobrimento sobre a germinação, vigor e a qualidade fisiológica de sementes afirmam, de uma maneira geral, que a técnica de recobrimento é satisfatória à proteção das sementes de danos mecânicos, ataque de pragas, não ocasiona redução na qualidade/manutenção das sementes nas unidades de beneficiamento/armazenamento e melhora a plantabilidade.

2.6. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

O planejamento estatístico de experimentos, Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), a análise canônica e a função de desejabilidade proporcionam um vantajoso método para avaliação dos efeitos e interações das variáveis operacionais mais importantes do processo em análise. Assim, para alcançar o resultado esperado (máximo ou mínimo), as variáveis operacionais devem ser cuidadosamente controladas e suas influências na variável de resposta quantificadas, sendo recomendado a utilização de experimentos estatisticamente planejados e técnicas de otimização, que são ferramentas indispensáveis de auxílio à pesquisa, pois fornecem resultados a partir de um reduzido número de experimentos com sensível aumento na precisão das informações obtidas (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978; AKHNAZAROVA e KAFAROV 1982).

O emprego de métodos estatísticos objetiva alcançar soluções otimizadas dos problemas experimentais, e vem se tornando cada vez mais freqüente em trabalhos envolvendo produtos naturais (TAQUEDA, COSTA e FARIA, 1998; COSTA e FARIA, 1998; FARIA, 1998; COSTA, 1999, ALMEIDA, 2002; COSTA, 2003; VARGENS *et. al.*, 2008).

Uma das técnicas mais utilizadas na otimização estatística de experimentos é a metodologia de superfícies de resposta, que implica na representação de superfícies em três dimensões, demonstrando de forma clara, uma tendência na variável de resposta que deve ser analisada criteriosamente. Após a determinação da região de interesse, busca-se um detalhamento desta área visando obter as condições nas quais a resposta será otimizada. O ponto ótimo pode ser determinado por inspeção, no caso em que o número de variáveis é pequeno, ou, caso contrário, por otimização numérica (NUNES, SEIDL e FABRIANI, 1994).

Esta técnica é comumente empregada na análise de dados experimentais de secagem e assuntos correlatos, não somente minimizando o número de experimentos, em sua maioria trabalhosos e dispendiosos, como também permitindo a otimização do processo e melhorando a qualidade dos produtos finais.

O conhecimento teórico do tema abordado é muito importante no momento da escolha da técnica estatística a ser empregada. Esta deve ser selecionada com critério, e depende dos objetivos a serem alcançados, lembrando que cada problema tem particularidades que devem ser respeitadas, quer sejam de ordem econômica ou mesmo referentes a restrições impostas por limitações experimentais.

2.6.1. Otimização de Processos: Função Desejabilidade

A otimização de processos ou produtos torna-se de difícil solução, em razão do complicado processo computacional, quando estão envolvidas um número significativo de respostas (múltiplas respostas) e/ou a inspeção da região ótima não é facilmente identificada pela sobreposição das superfícies de resposta.

Desta forma, segundo Khuri e Cornell (1987) uma técnica analítica para otimizar funções com várias respostas baseadas no conceito de utilidade ou desejabilidade de uma propriedade associada a uma função resposta, foi introduzida, por Harrington (1965). Esta técnica consiste na transformação de cada função resposta preditiva Y_i ($i = 1, 2, \dots, r$), em suas correspondentes funções desejabilidade (d_i), $0 < d_i \leq 1$, tal que d_i cresça a medida que a desejabilidade da propriedade correspondente cresça.

Harrington (1965) propôs ainda, transformações do tipo exponencial tal como:

$$d_i = \exp[-(|Y_i|)^{n_i}] \quad (2.17)$$

onde n é um número positivo e diferente de zero especificado pelo usuário.

Derringer e Suich (1980) propuseram modificações na metodologia da otimização simultânea que ofereceram maior flexibilidade, ou seja. Para cada resposta a função desejabilidade, $d_i(Y_i)$, assume números entre 0 e 1 para possíveis valores de Y_i , com $d_i(Y_i) = 0$ representando um valor inaceitável e $d_i(Y_i) = 1$ representando um valor mais desejável ou ideal. As desejabilidades individuais são então combinadas utilizando-se a média geométrica, que fornece a desejabilidade global D :

$$D = \sqrt[d_1(Y_1) \times d_2(Y_2) \times \dots \times d_k(Y_k)] \quad (2.18)$$

onde: k denota o número de respostas. Se qualquer resposta Y_i for completamente indesejável ($d_i(Y_i) = 0$), então a desejabilidade global é igual a zero. Na prática, os valores ajustados \hat{Y}_i são usados no lugar de Y_i .

Desta forma, a otimização simultânea da várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global. O problema em análise transforma-se em descobrir os níveis dos fatores que maximizem o valor de D . Outra vantagem dessa definição é que o uso da média geométrica faz com que a desejabilidade global se anule sempre que uma das respostas tiver um

valor inaceitável, não importando quão satisfatórios sejam os valores das outras respostas (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2007).

Diferentes tipos de funções desejabilidade podem ser utilizadas e dependem da resposta que se deseja obter, ou seja, se a mesma deve ser maximizada, minimizada ou mesmo assumir um valor intermediário.

Costa (2003) aplicou a técnica de otimização estatística no estudo do processo de peletização de sementes de brócolos e sumariza as diferentes formas que o programa Statistica for Windows (StatSoft, Inc., 1984-2003), utiliza para estimar uma determinada classe de funções desejabilidade, que é baseada no seguinte princípio: seja I_i , S_i e M_i , os valores inferior, superior e mediano, respectivamente, os quais são desejados para a resposta Y_i , com $I_i \leq M_i \leq S_i$.

Se a resposta desejada é do tipo mediana, então a função desejabilidade individual é:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^t & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.19)$$

Os expoentes s e t determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado. Para $s = t = 1$, a função desejabilidade aumenta linearmente com M_i ; para $s < 1$, $t < 1$, a função é convexa; e para $s > 1$, $t > 1$, a função é côncava.

Se a resposta deve ser maximizada, a desejabilidade individual é definida:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < I_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - I_i}{M_i - I_i} \right)^s & \text{se } I_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq M_i \\ 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > M_i \end{cases} \quad (2.20)$$

em que M_i , neste caso, é interpretado como um valor suficientemente grande para a resposta.

Finalmente, para minimizar a resposta, utiliza-se a seguinte definição:

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 1,0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) < M_i \\ \left(\frac{\hat{Y}_i(x) - S_i}{M_i - S_i} \right)^s & \text{se } M_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq S_i \\ 0 & \text{se } \hat{Y}_i(x) > S_i \end{cases} \quad (2.21)$$

A desejabilidade, portanto, consiste em três etapas:

- Conduzir os experimentos e ajustar as respostas dos modelos para todas as **k** respostas;
- Definir as funções desejabilidade individuais para cada resposta;
- Maximizar a desejabilidade global D, em relação aos fatores controlados.

Segundo Akhanazarova e Kafarov (1982), os valores numéricos de d e D e seus respectivos conceitos de qualidade, podem ser classificados de acordo com os índices sumarizados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Valores escalonados de d ou D

Valores d ou D (desejabilidade)	Descrição da resposta (qualidade equivalente)
0,80 a 1,00	aceitável e excelente
0,62 a 0,80	aceitável e bom
0,37 a 0,63	Aceitável porém pobre
0,20 a 0,37	valor limite
0,00 a 0,20	Inaceitável

Fonte: Akhanazarova e Kafarov (1982)

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Partículas

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas sementes de jambu (*Sphilantes oleracea* L.), cultivar Nazaré, oriundas de um plantio racional do município de Ananindeua, Estado do Pará. Após a colheita, as sementes foram levadas imediatamente ao laboratório (Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais/FEQ/UFPa), onde foram selecionadas, separadas da inflorescência e expostas à secagem natural, em sala climatizada sob temperatura e umidade monitoradas, até alcançarem o conteúdo de umidade de 7,5 %bs. Em seguida foram submetidas ao processo de separação, semente e palha, no laboratório de Ecofisiologia e Propagação de Plantas na Embrapa-PA, por meio de um soprador de sementes tipo South Dakot (marca De Leo, Brasil) combinando as aberturas do aparelho e tempo de operação.

Nos testes preliminares de limpeza das sementes foi analisada a relação número de abertura do soprador/tempo de operação, verificando-se uma relação direta entre o aumento do fluxo de ar, com a remoção de material inerte (palhas) e de sementes chochas que poderiam comprometer o processo de recobrimento e conseqüentemente a germinação. Após 45 s no equipamento e a abertura do mesmo na posição 3 (condição ideal de separação), a parte de cada amostra que não foi suspensa pela corrente de ar foi submetida à análise de pureza física e com uma porção de sementes pura foram realizados os testes de germinação e vigor.

Este processo de beneficiamento das sementes de jambu é oneroso, mas necessário, e uma vez que o objetivo do trabalho é analisar os processos de fluidização e recobrimento, e a presença de uma percentagem elevada de palhas e/ou sementes chochas no lote de matéria prima a ser estudado descaracterizava o sistema em questão. Após todas as etapas de beneficiamento, o rendimento médio em sementes viáveis ao estudo do processo de recobrimento/fluidização era apenas 10%.

Após as etapas de secagem e limpeza, as sementes foram armazenadas em câmara fria a 5°C e 60% de umidade relativa, em potes hermeticamente fechados, de modo a não permitir a troca de umidade com o ambiente, sendo retiradas da câmara fria apenas porções necessárias ao desenvolvimento do planejamento experimental.

A Figura 3.1 ilustra uma microscopia ótica das sementes de jambu *in natura* utilizadas nos experimentos em leito fluidizado.



Figura 3.1. Sementes de jambu *in natura* sobre uma folha de papel milimetrado.

3.1.2. Caracterização das Partículas

As propriedades físicas da matéria prima são de grande importância não somente para estudo deste material, como também para a modelagem de processos industriais, como a secagem, recobrimento e granulação, visando melhorar o processo de propagação por semente.

Para a caracterização das partículas *in natura* foram realizadas algumas determinações físicas e de qualidade nas sementes de jambu. As propriedades, metodologias e referências adotadas neste estudo são apresentadas nos itens 3.1.2.1 a 3.1.2.3.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades físicas esfericidade e diâmetro médio dos sólidos, foram realizadas nos laboratórios de química, geofísica e de engenharia química da UFPA. As demais propriedades, porosidade, massa específica aparente e absoluta foram obtidas na FEQ/Unicamp e os padrões de qualidade (peso de mil sementes, pureza, germinação e vigor) foram conduzidos na UFPA com o apoio da Universidade Federal Rural da Amazônia.

3.1.2.1. Propriedades físicas

- *Massa específica*

A massa específica aparente, definida pela razão entre a massa de sólidos e o volume total das partículas (inclui o volume dos poros e exclui os espaços interpartículas), foi determinada utilizando o porosímetro de mercúrio Autopore II (marca Micromeritics, EUA).

As medidas de massa específica absoluta, que representa a relação entre a massa de partículas e volume que a estrutura sólida ocupa (exclui poros e espaços interpartículas), foram estimadas por picnometria a gás hélio, utilizando o equipamento Accupyc 1330 (marca Micromeritics, EUA) e obtidas a partir de 10 medidas experimentais. O detalhamento do funcionamento de um picnômetro a gás pode ser obtido em Web e Orr (1997).

A massa específica *Bulk* do leito, definida como a massa de sólidos e volume que eles ocupam em um recipiente calibrado (inclui os poros e os espaço interpartículas), foi estimada com base em 10 medidas experimentais.

- *Porosidade*

A porosidade das sementes de jambu foi estimada com base na relação entre massa específica aparente e absoluta (Equação 3.1), a qual expressa a razão do volume dos poros das sementes pelo volume total da partícula.

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

- *Esfericidade*

A esfericidade das partículas foi determinada com base no método descrito por Peçanha e Massarani (1986) a partir da razão entre diâmetros inscrito e circunscrito (Equação 3.2) medidos por meio do microscópio ótico marca DMI com aumento de 40 vezes, com retículo de 1 cm, subdividido em 10 mm. Foram realizadas 24 medidas experimentais.

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

- *Diâmetro médio*

A metodologia adotada para avaliar o diâmetro médio das sementes de jambu foi a das peneiras padronizadas (FOUST *et al.*, 1982), utilizando-se o agitador de peneiras de marca Produtest, 220 V – 5A, 60 ciclos, ½ HP, 1ª Fase, Nº 404. As peneiras utilizadas nestes experimentos foram do tipo Tyler/mesh: 12, 14, 20, 24, 28, 32 e 35, todas do mesmo fabricante, Petrodidática Indústria e Comércio Ltda. O diâmetro médio foi calculado com a definição de Sauter (Equação 3.3) a partir de 5 repetições experimentais.

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

- *Ângulo de repouso*

O ângulo de repouso das partículas foi estimado pelo método do tambor rotativo, onde as sementes de jambu foram adicionadas ao tambor e homogeneizadas, em seguida lido o ângulo de inclinação formado ao deslizamento da primeira camada de partículas. Foram executadas 10 medidas experimentais para a estimativa do valor médio.

As sementes de jambu foram classificadas segundo o grau de escoabilidade de acordo com a Tabela 3.1, conforme recomendado por Jong, Hoffmann e Finkers (1999).

Tabela 3.1. Comportamento de escoabilidade de sólidos em relação ao ângulo de repouso

Ângulo de repouso (°)	Escoabilidade
>60	Sem fluidez
>60	Coesivo
45 - 60	Fluidez regular
30 - 45	Boa fluidez
10 - 30	Excelente fluidez
<10	Aerado

- *Análise de superfície*

As sementes de jambu *in natura* e recobertas foram analisadas quanto a uniformidade, rugosidade e crescimento, em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Leo Zeiss, modelo 1430 (Inglaterra).

3.1.2.2. Propriedades qualitativas

Componentes fisiológicos - Poder Germinativo e Índice de velocidade de germinação

Os testes de avaliação da qualidade das sementes foram realizados nas sementes *in natura* e após cada processo de fluidização/recobrimento, e constam de análises do poder germinativo e índice de velocidade de germinação (IVG) de acordo com as Regras para Análise de Sementes do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1992).

Uma amostra contendo 400 sementes foi retirada ao acaso e distribuída igualmente em quatro placas de germinação (gerbox), esterilizada previamente em solução a 0,025% de cloro ativo em água, utilizando papel de germinação (germitest) embebido em água destilada, como substrato para a germinação.

As sementes foram postas uniformemente a uma distância de aproximadamente 1 cm, para minimizar a competição e contaminação entre elas. As placas foram tampadas e colocadas em ambiente com temperatura média de 30°C e umidade relativa média de 74% por aproximadamente sete dias.

Para a determinação do percentual de sementes germinadas a contagem das plântulas foi feita diariamente, sendo consideradas todas aquelas que apresentaram desenvolvimento normal ou mesmo pequenos defeitos em suas estruturas, desde que mostrassem um desenvolvimento satisfatório, com todas as estruturas essenciais presentes.

Componentes físicos – Pureza e peso de mil sementes

Os componentes físicos referem-se à pureza do lote e condição física da semente. A pureza física do lote é prejudicada pela presença de sementes de outras espécies e por sementes inertes. A condição física, que deve ser uniforme, envolve o teor de umidade, tamanho, cor, formato, densidade da semente e injúrias mecânicas ou causadas por insetos.

A pureza das sementes de jambu foi estimada com base nos métodos da RAS (Brasil, 1992), onde foi pesado cerca de $1 \pm 0,05$ g de sementes em balança analítica (Choy modelo 200 L, Japão) em seguida separadas as sementes viáveis do material inerte e/ou sementes chochas e após a separação cada porção é novamente pesada, sendo realizadas 10 repetições experimentais para a estimativa do valor médio.

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

3.1.2.3. Composição centesimal

Foram também realizadas algumas análises para determinar a composição centesimal dos principais componentes das sementes de jambu efetuadas por métodos padronizados na FEA/UFPA. Os teores de umidade, proteína, resíduo mineral fixo e lipídios são baseados nos métodos analíticos do Instituto Adolfo Lutz e o teor de carboidratos estimado por diferenças.

- *Conteúdo de umidade*

O conteúdo de umidade é um parâmetro que influencia na qualidade de sementes, por estar relacionado à conservação de produtos biológicos. A determinação do conteúdo de umidade foi realizada nas sementes de jambu antes e após os ensaios experimentais para avaliar os processos de fluidização e recobrimento. Os testes foram feitos com quatro repetições e as massas pesadas em balança analítica, Choy modelo 200L (Japão), colocadas em seguida em estufa com circulação de ar forçada, marca FABBE, a 105°C por 24 horas, conforme a metodologia padronizada (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

- *Proteína*

O método utilizado para a determinação do teor de proteínas nas sementes de jambu foi método Kjeldahl ($N \times 6,25$), descrito pela norma Analítica 4.12 (Instituto Adolfo Lutz, 1985). Os equipamentos experimentais utilizados na determinação deste método foram um sistema digestor modelo TE 10013, marca Tecnal (Brasil) e um destilador de nitrogênio MA-036, marca Marconi (Brasil). Os ensaios experimentais foram conduzidos em triplicata.

- *Resíduo mineral fixo*

A estimativa do resíduo mineral fixo foi conduzido em triplicata de acordo com Norma Analítica 4.6 (Instituto Adolfo Lutz, 1985) por incineração em mufla elétrica (marca Químis, modelo 318.24 de controle automático) a 550°C.

- Lipídios

A análise do teor de lipídios nas sementes de jambu *in natura* foi conduzida conforme descrito na Norma Analítica 4.6 do Instituto Adolfo Lutz (1985). A extração de lipídios foi realizada em triplicata em aparelho tipo Soxhlet, utilizando uma bateria de aquecimento CT-340, marca Logen (Brasil) e tendo éter de petróleo como solvente.

3.1.3. Material de recobrimento

A suspensão utilizada no processo de recobrimento de sementes de jambu foi baseada nas formulações propostas na literatura (Silva, 1997; Medeiros, 2002; Donida e Rocha, 2002; Costa, 2003; Almeida, Rocha e Razera, 2005; Holbig, 2007) para o recobrimento/granulação de partículas, onde estão presentes substâncias de caráter adesivo e uma carga inerte em suspensão aquosa.

A suspensão de recobrimento utilizada nos experimentos com sementes de jambu foi desenvolvida, conforme descrita no item 4.2, objetivando atribuir à mistura características físicas e reológicas semelhantes às encontradas nas suspensões utilizadas na indústria de revestimento de fármacos, e visando a obtenção de produtos com uma superfície lisa e uniforme. A suspensão aquosa inclui PEG³ 6000 (1,5 %), estearato de magnésio (0,5 %), caulim (19 %), bentonita (1 %), cola PVA⁴ (2 %) e água (76 %), apresentando uma concentração em peso de 22 % em sólidos. Porém, durante as etapas de preparação, como por exemplo, na passagem da suspensão em moinho coloidal, podem ocorrer perdas de sólidos e, para uma correta base de cálculo para a eficiência de recobrimento das partículas, a concentração de sólidos foi determinada experimentalmente para a suspensão elaborada. Foi utilizado o método de aquecimento direto em estufa a 105 °C por 24 h, resultando no valor médio de 20,89 % de sólidos, sendo este o valor utilizado nos cálculos para concentração de sólidos.

A preparação da suspensão envolve cinco etapas sucessivas. A primeira consiste na pesagem de todos os pós e água separadamente. Em seguida 20 % de água é misturada ao PEG 6000 por cerca de 20 mim. A outra parte dos pós é adicionada a uma parte de água para obter uma mistura homogênea completando com o restante de água e com a mistura de PEG submetendo à agitação constante por mais 20 mim. Para finalizar, toda a suspensão é passada por um moinho coloidal por cerca de 30 mim.

³ Polietilenoglicol.

⁴ Emulsão aquosa a base de acetato de polivinila.

Visando efetuar a caracterização física da suspensão utilizada no processo de recobrimento das sementes de jambu foram realizados testes de massa específica pelo método de picnometria de acordo com as recomendações padrões *ASTM D3505-96* e de reologia, conforme o método *ASTM D 445-06*.

A medida dos parâmetros reológicos foi realizada a temperatura de $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ utilizando-se viscosímetro marca Haake – Visco Tester VT550, sensor SV 1, acoplado a um computador com o *software RheoWin*. O volume de suspensão utilizado em cada ensaio experimental foi cerca de 12 mL. Os parâmetros reológicos avaliados foram tixotropia e a obtenção das curvas de fluxo.

A avaliação dos parâmetros reológicos foi realizada a partir da construção das curvas de fluxo pelo método CR (taxa de deformação controlada), de acordo com o seguinte programa de medição: curva de fluxo ascendente (aplicação da taxa de cisalhamento de 10 a 400s^{-1}), patamar de 60s na taxa de cisalhamento de 400s^{-1} seguida da curva decrescente (taxa de cisalhamento de 400 a 10s^{-1}). A tixotropia foi calculada como a área da histerese entre as curvas ascendente e descendente. Este procedimento não mede um valor absoluto de tixotropia, mas sim um valor que serve para comparar o grau de tixotropia entre amostras desde que tenham sido medidas sob as mesmas condições.

As curvas de fluxo foram ajustadas através de regressão não linear dos modelos matemáticos de Casson (Equação 3.4), Herschel-Bulkley (Equação 3.5) e Robertson-Stiff (Equação 3.6). Segundo Kelessidis e Maglione (2006) e Melo (2008) são modelos que descrevem adequadamente o comportamento reológico de fluidos a base de bentonita.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{\mu_p \dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

$$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

$$\tau = k(\dot{\gamma}_o + \dot{\gamma})^n \quad (3.6)$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento, Pa; τ_o é a tensão inicial de cisalhamento, Pa.

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, s^{-1} ;

$\dot{\gamma}_o$ = fator de correção da taxa de deformação;

μ_p = viscosidade do plástico, Pa.s;

k e n são constantes do modelo e representam o índice de consistência e o índice de comportamento do escoamento do fluido, respectivamente.

3.1.4. Equipamento Experimental

3.1.4.1. Leito Fluidizado

O equipamento projetado e construído para o desenvolvimento do processo de fluidização/recobrimento da semente de jambu em leito fluidizado foi fabricado em resina acrílica, para possibilitar a visualização dos fenômenos, ou seja, fluidização gás-sólido das partículas, em escala laboratorial, apresentando algumas vantagens em relação a outros equipamentos de contato fluido-sólido, como por exemplo, alto grau de mistura, altas taxas de transferência de calor e massa, equipamento compacto e adequação à faixa de tamanho das partículas.

O leito projetado tem 16 cm de diâmetro interno, 80 cm de altura, 15 cm de câmara *plenum*, com distribuidor de placa perfurada. Sobre a placa distribuidora foi colocada uma tela de aço inoxidável de maneira a não permitir a passagem de sólidos finos.

O fluxo de ar necessário à movimentação das sementes de jambu é fornecido por um soprador centrífugo de 4 CV. O aquecimento do ar é realizado por meio de resistências elétricas em série e sua refrigeração realizada através de um trocador de calor, cujo fluido refrigerante é água de abastecimento à temperatura ambiente, permitindo deste modo o controle efetivo da temperatura, desde a ambiente até temperaturas de operação mais altas.

As tomadas de pressão estática e as diferenças de pressão no leito e na placa de orifício são obtidas por meio de manômetros diferenciais de tubo em forma de U, tendo como fluidos manométricos, mercúrio, água destilada e tetracloreto de carbono, respectivamente.

A atomização da suspensão de recobrimento é realizada por meio de um bico atomizador de duplo fluido, sendo a linha de ar comprimido proveniente de um compressor e a alimentação da suspensão realizada por uma bomba peristáltica. A escolha do modelo do atomizador levou em conta a geometria do leito, optando-se pela localização do bico atomizador na parte superior e central do leito.

A Figura 3.2 ilustra o esquema do equipamento de recobrimento utilizado neste trabalho, instalado no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais da FEQ/UFGA.

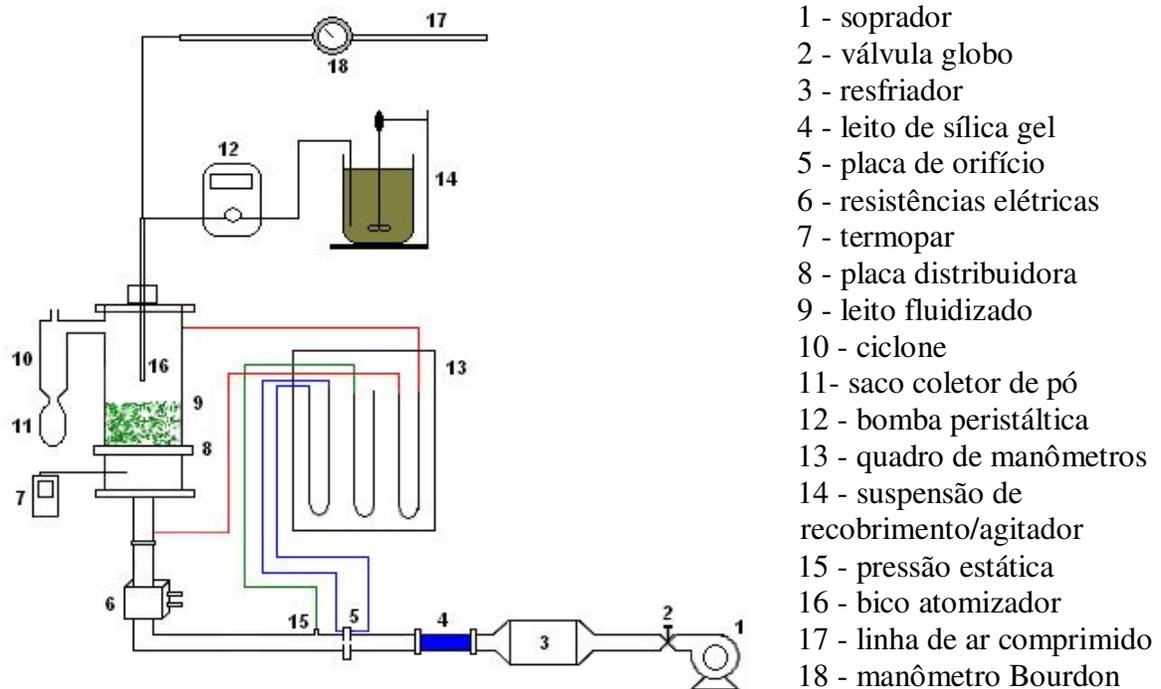


Figura 3.2. Esquema do sistema experimental em leito fluidizado

A Figura 3.3 ilustra os detalhes do projeto do leito fluidizado para o processo de recobrimento de sementes de jambu, indicando as cotas para todas as peças que constituem o equipamento.

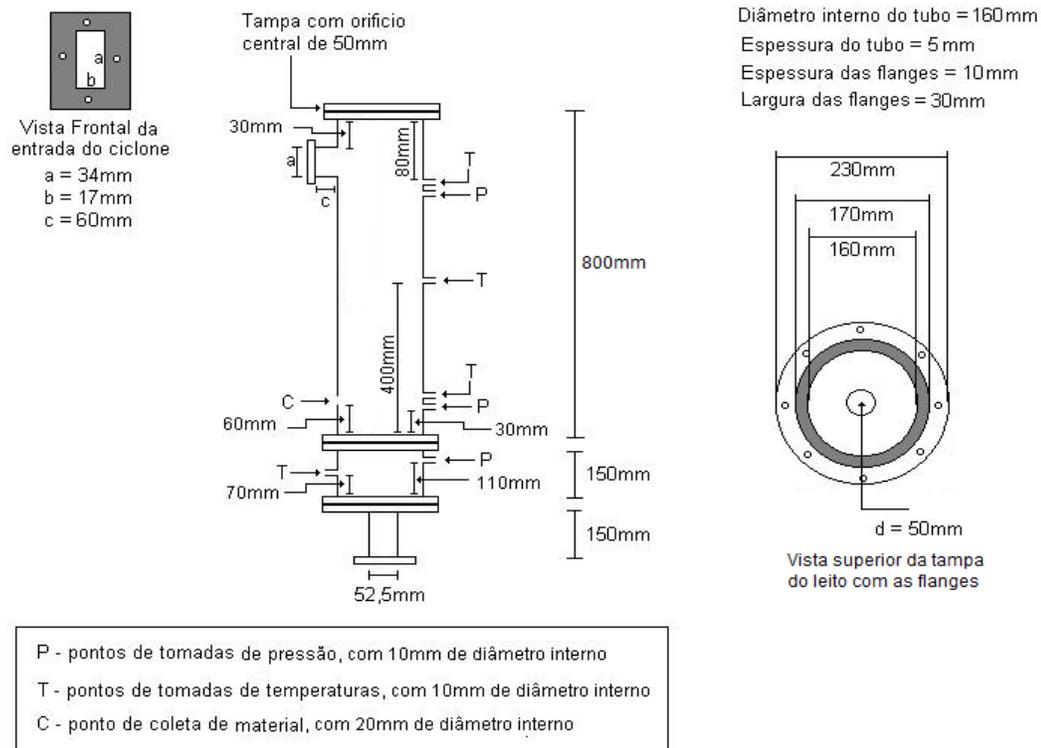


Figura 3.3. Detalhes do dimensionamento do leito fluidizado

3.1.4.2. Placa distribuidora do gás

A placa distribuidora do gás foi projetada segundo recomendação de Geldart e Baeyens (1985); Kunii e Lenvenspiel (1991) e Senadeera *et al.* (2000). Construída em aço inoxidável e instalada logo acima da câmara *plenum*, apresenta 18 cm de diâmetro total de placa e 16 cm de diâmetro com furos. A placa distribuidora apresenta orifícios de diâmetro de aproximadamente 1 mm e o arranjo triangular com apenas 5% de área livre, conforme ilustrado na Figura 3.4.

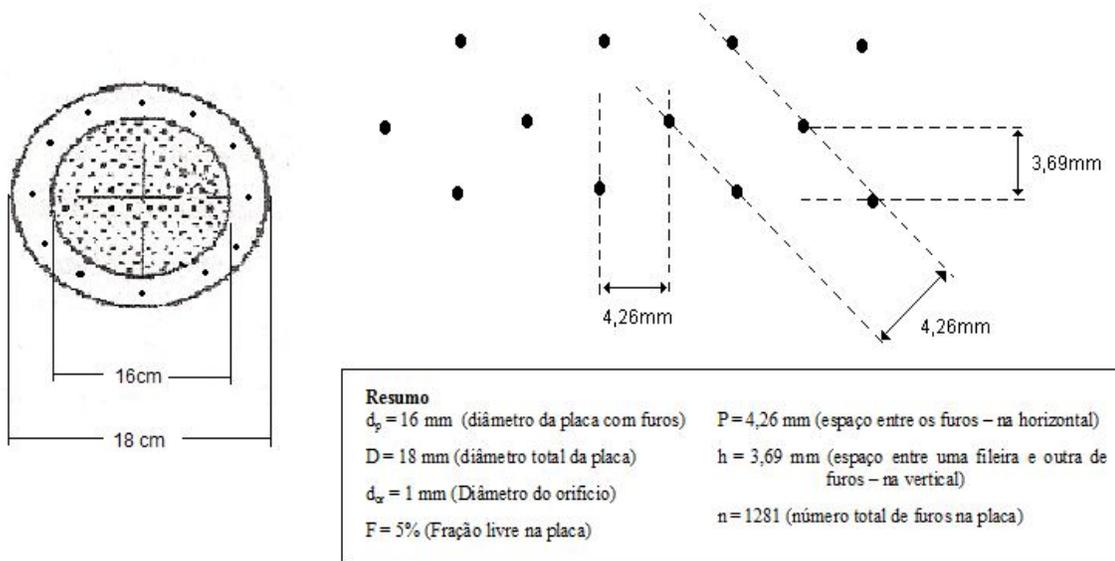


Figura 3.4. Disposição dos furos na placa distribuidora de gás

3.1.4.3. Linha do gás de fluidização

A linha do gás de fluidização é alimentada por um soprador de 4 cv, instalado a uma tubulação de ferro galvanizado de duas polegadas de diâmetro. O ajuste da linha de fluidização é realizado por meio de uma válvula globo posicionada logo após o trocador de calor. A vazão do gás de fluidização é medida por meio de leituras de queda de pressão na placa de orifício de 3 mm de espessura.

O material que constitui a placa é aço-inoxidável, por ser resistente a corrosão e à ação de materiais abrasivos, possui um diâmetro externo de 9,3 cm e um diâmetro de orifício de 1,9 cm. A aferição da placa de orifício permitiu a obtenção da vazão do ar em função da queda de pressão na placa e a metodologia adotada é descrita em Ower e Pankhurst (1977) gerando a Equação 3.7:

$$W_{ar} = 2,7099 \left[\frac{\Delta P_{PO}}{273+T} \right]^{1/2} - 0,8546 \left[\frac{\Delta P_{PO}^{3/2}}{(P_{est} + b)(273+T)^{1/2}} \right] \quad (3.7)$$

onde:

W – Vazão mássica (kg/min);

T – temperatura do ar na entrada (°C);

b – pressão barométrica local (mmHg);

P_{est} – pressão estática a montante de placa de orifício (cmH₂O);

ΔP_{PO} – queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O).

Para efeito de confirmação das medidas de vazão do ar de fluidização, com a placa de orifício, foram conduzidas uma série de leituras de vazão, a temperatura ambiente, utilizando conjuntamente um anemômetro digital com sonda, modelo Meteo Digit I. As medidas obtidas foram analisadas e apresentaram um desvio médio relativo de 2,21% entre si, assegurando desta forma, as leituras de vazão realizadas com a placa de orifício através da utilização da Equação 3.7. A Figura 3.5 ilustra o excelente ajuste obtido entre os dados experimentais para a velocidade do ar de fluidização obtidos a partir de leituras com anemômetro e com o uso da Equação 3.7.

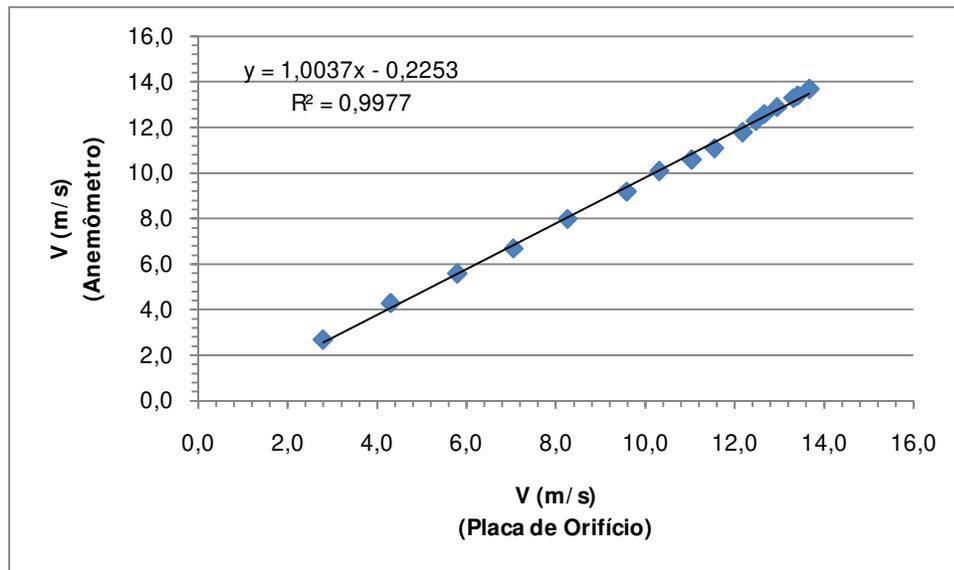


Figura 3.5. Velocidade do ar de fluidização obtidas com anemômetro *versus* Equação 3.7

3.1.4.4. Ciclone

Um ciclone *Lapple* (Figura 3.6) foi projetado e construído para assegurar a coleta eficiente de partículas elutriadas do leito fluidizado, durante o processo de fluidização/recobrimento de sementes de jambu. Instalado na parte superior e lateral do leito e fabricado em resina acrílica com 5 mm de espessura, apresenta as dimensões descritas na Figura 3.6.

$$D_c = 6,8\text{cm}$$

$$a = 3,4\text{ cm}$$

$$b = 1,7\text{ cm}$$

$$c = 6\text{ cm}$$

$$L = 6\text{ cm}$$

$$F = 6\text{ cm}$$

$$D_e = 3,4\text{ cm}$$

$$S = 4,22\text{ cm}$$

$$h = 13,6\text{ cm}$$

$$H = 27,2\text{ cm}$$

$$D_b = 1,7\text{ cm}$$

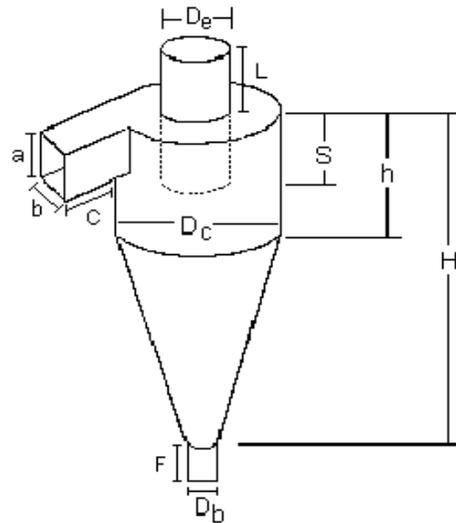


Figura 3.6. Cilcone *Lapple* instalado no leito fluidizado

3.1.4.5. Sistema de atomização

O sistema de atomização da suspensão de recobrimento é formado por uma tubulação de aço galvanizado de uma polegada de diâmetro, com o ar de atomização fornecido por um compressor e a pressão na linha medida por meio de um manômetro de Bourdon.

A suspensão de recobrimento é mantida a temperatura ambiente, sob agitação constante e transportada até o leito através de uma bomba peristáltica, Masterflex® modelo L/S 7518-10 (Figura 3.7). Esta suspensão ao entrar em contato com o ar comprimido forma um jato circular com gotículas muito pequenas que são aspergidas sobre o leito de partículas por meio de um bico atomizador de duplo fluido, modelo JBC SSU11, adquirido junto a Spraying Systems (Figura 3.8).



Figura 3.7. Bomba peristáltica

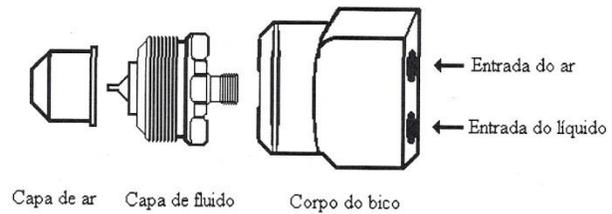


Figura 3.8. Bico atomizador (Fonte: COSTA, 2003)

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1. Procedimento Experimental

A operação do equipamento ilustrado na Figura 3.2, e o modo de medir as variáveis operacionais da fluidização e recobrimento, são dados a seguir: ar ambiente é admitido no leito [9], insuflado pelo soprador [1], com o controle da vazão realizado por meio da válvula globo [2]. A velocidade média e a vazão mássica do ar são determinadas através da placa de orifício [5], em função da queda de pressão indicada no manômetro em U [13].

O ar de entrada é então aquecido até a temperatura conveniente especificada no experimento, através do aquecedor de resistências elétricas [6], para se obter a temperatura de entrada do ar, lida no medidor [7]. O ar aquecido passa através da placa distribuidora [8] a qual uniformiza o fluxo, tornando-o apto para promover a fluidização dos sólidos. Estes dispostos no leito [9] recebem o fluxo de ar ascendente com uma vazão adequada para haver movimentação do leito.

A queda de pressão através do leito é avaliada pela leitura correspondente no manômetro em U [13] e os finos são coletados pelo ciclone [10]. Devido à instabilidade do leito, algumas sementes e/ou pós da solução de recobrimento são arrastados para o saco coletor [11].

A suspensão de recobrimento é mantida sob agitação por meio de agitador magnético [14] e transportada através de um tubo de silicone por uma bomba peristáltica [12] até o bico atomizador [16] e uma linha de ar comprimido [17] fornece ar ao bico atomizador [16], sendo a pressão controlada por uma válvula que possui um manômetro de Bourdon [18].

A Figura 3.9 ilustra o sistema de recobrimento em leito fluidizado, projetado, instrumentado e instalado no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais/FEQ/UFPA, utilizado nos ensaios experimentais de recobrimento e nos testes preliminares de fluidodinâmica com sementes de jambu.



Figura 3.9. Aspecto do leito fluidizado utilizado no recobrimento de sementes de jambu

3.2.2. Ensaios Preliminares

Os ensaios preliminares de recobrimento foram realizados objetivando encontrar condições operacionais adequadas ao desenvolvimento do processo, estabelecendo limites confiáveis às variáveis de interesse e condições estáveis para execução dos experimentos.

3.2.2.1. Condições operacionais

Como a quantidade de matéria prima disponível era um fator limitador para a realização de um número grande de experimentos, decidiu-se primeiramente identificar a carga mínima de sementes que seria necessária em cada corrida experimental, de forma a manter as condições operacionais adequadas.

Assim, os primeiros testes foram feitos executando várias corridas de fluidização com diferentes cargas de sementes, variando entre 50 e 500 g, todas sem a presença de atomização

sobre o leito de sólidos. A decisão da carga mínima de trabalho foi baseada na condição de estabilidade fluidodinâmica.

As corridas de fluidização com cargas de sementes abaixo de 60 g apresentaram instabilidade de leitura na queda de pressão no leito, sugerindo desta forma, a carga de 100 g como o limite mínimo de sólidos necessários nas corridas experimentais. Para confirmar se os ensaios de recobrimento com esta carga de sementes seriam afetados pela presença de atomização no sistema, realizou-se então teste variando a pressão de atomização de 5 a 20 psig, e avaliando visualmente os efeitos deste parâmetro no comportamento do leito de sólidos.

Diante destes ensaios verificou-se que pressão de atomização acima de 10 psig sobre a carga de 100 g de sementes de jambu favorecia o transporte de partículas menores para fora do leito, a formação de canais preferenciais e/ou aberturas no centro do leito que poderiam ocasionar o surgimento de grande aglomerados (sementes-suspensão) nesta região durante os testes de recobrimento.

Outro fator que recebeu atenção foi o posicionamento (altura) do bico atomizador sobre o leito de sementes. A condição ideal foi avaliada em associação aos testes de pressão de atomização, encontrando a posição ideal a cerca de 15 a 20 cm da superfície do leito de sementes, altura esta que não propiciava desvios no comportamento dos sólidos dentro do leito

A faixa operacional da velocidade de fluidização foi avaliada a partir das curvas de fluidodinâmica. Estes testes indicaram haver uma faixa restrita para a velocidade do ar de fluidização. Este domínio apresentava-se entre o valor da velocidade de fluidização completa (próximo de 0,5 m/s) e o limite em que o sistema começava apresentar características de regime turbulento (1,1 m/s).

O intervalo de trabalho para a variável temperatura do ar de fluidização foi baseado nas informações da literatura (ARAÚJO; CORREA; PEREIRA, 1989, OLIVEIRA; BRUNO; ALVES, 2002; SILVA; SANTOS; NASCIMENTO, 2002, COSTA, 2003), nos testes preliminares e principalmente nos resultados do planejamento fatorial efetuado para avaliar os efeitos da fluidização nas características físicas e fisiológicas das sementes de jambu. Concluindo-se que são necessários cuidados redobrados na escolha deste parâmetro durante o processo de fluidização/recobrimento, principalmente por se tratar de produtos termosensíveis.

A quantidade de suspensão a ser aspergida sobre o leito de sólido também foi avaliada, constatando-se após várias corridas preliminares que, para recobrir 100 g de sementes de jambu,

300 g de suspensão de recobrimento eram suficientes para cobrir adequadamente a superfícies das sementes de jambu como também minimizava o tempo de operação.

3.2.3. Estudo da Fluidodinâmica do Processo

Para realizar o estudo da fluidização e verificar as melhores condições de mistura para as sementes de jambu foram determinados os parâmetros fluidodinâmicos. Esses índices são geralmente considerados como indicativos do comportamento dinâmico do leito fluidizado e podem ser explorados como uma forma de monitorar o processo.

Desta forma, os parâmetros de fluidização estimados foram: velocidade de mínima fluidização, porosidade de mínima fluidização, queda de pressão de mínima fluidização e altura de mínima fluidização através de obtenção das curvas características para as cargas de 100, 150, 300, 400 e 500 g de sementes. Vale ressaltar que o estudo da fluidodinâmica com as referidas cargas de semente foi função dos ensaios preliminares que visavam obter as condições operacionais adequadas com uma carga mínima de sólidos, sendo realizados em triplicata.

3.2.3.1 Parâmetros fluidodinâmicos na mínima fluidização

Os parâmetros de fluidização, velocidade e queda de pressão na condição de mínima fluidização, foram determinados com base nas curvas características. Os testes de fluidodinâmica foram obtidos realizando várias medidas de vazão crescente do ar de entrada e para cada uma foi medida a correspondente queda de pressão através do leito e altura de sólidos. Repetindo-se o processo para as medidas de vazão decrescente, até a interrupção completa da vazão do ar. A partir desses dados foram construídos os gráficos de queda de pressão em função da velocidade superficial do gás.

Visando comparar os valores obtidos experimentalmente da velocidade de mínima fluidização com valores estimados, para as diferentes cargas de material, utilizaram-se quatro correlações matemáticas da literatura conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Modelos da literatura utilizados para a determinação da velocidade de mínima fluidização.

Modelo	Equação
WEN e YU (1966)	$Re_{mf} = \left[33,7^2 + 0,0408Ar \right]^{1/2} - 33,7$ (3.8)
BABU <i>et al.</i> (1978)	$Re_{mf} = \left[25,25^2 + 0,0651Ar \right]^{1/2} - 25,25$ (3.9)
LUCAS <i>et al.</i> (1986)	$Re_{mf} = \left[32,1^2 + 0,0571Ar \right]^{1/2} - 32,1$ (3.10)
SAXENA e VOGEL (1977)	$Re_{mf} = \left[25,3^2 + 0,0571Ar \right]^{1/2} - 25,3$ (3.11)

O desvio relativo entre os valores dos parâmetros experimentais e os valores oriundos das correlações da literatura foi estimado com base na Equação 3.12.

$$Desvio\ relativo = \frac{|valor\ teórico - valor\ experimental|}{valor\ experimental} 100 \quad (3.12)$$

Já os fatores altura e porosidade na mínima fluidização foram determinados a partir de regressão não linear entre os valores de altura e porosidade do leito de sólidos com as respectivas velocidades do gás.

3.2.3.2 Análise da fluidização na qualidade física e fisiológica das sementes de jambu

Visando identificar e avaliar, durante o processo de fluidização, quais os fatores operacionais: temperatura e vazão do ar de fluidização e tempo de fluidização que influenciam na qualidade física e fisiológica das sementes de jambu foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 que compõem 8 corridas do planejamento fatorial e mais 3 corridas no ponto central, conforme descrito em Khuri e Cornell (1987), totalizando 11 corridas experimentais. As variáveis de resposta analisadas foram: germinação (G), índice de velocidade de germinação (IVG) e a relação conteúdo de umidade inicial e final das sementes de jambu (X_f/X_o). Na Tabela 3.3 estão apresentados os valores codificados e os originais para as variáveis do planejamento experimental da fluidização de sementes de jambu.

Tabela 3.3 Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para a análise do processo de fluidização

Variáveis Originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura do ar (Tg)	X ₁	°C	40	60	80
Tempo de fluidização (t)	X ₂	h	3	6	9
Vazão mássica do gás de fluidização (War)	X ₃	kg/min	0,78	0,97	1,16

As 11 corridas experimentais foram realizadas de forma aleatória, com objetivo de minimizar o erro. A matriz de experimentos original, com as indicações dos valores das variáveis de resposta (G: Germinação das sementes, %; IVG: Índice de velocidade de germinação e X_f/X_o : relação entre conteúdo de umidade final e inicial das sementes de jambu, adimensional), estão sumarizadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Matriz de experimentos para a análise do processo de fluidização

Corridas	X ₁	X ₂	X ₃	G (%)	IVG	X_f/X_o (adim.)
01	-1	-1	-1	G ₁	IVG ₁	X_f/X_{o1}
02	+1	-1	-1	G ₂	IVG ₂	X_f/X_{o2}
03	-1	+1	-1	G ₃	IVG ₃	X_f/X_{o3}
04	+1	+1	-1	G ₄	IVG ₄	X_f/X_{o4}
05	-1	-1	+1	G ₅	IVG ₅	X_f/X_{o5}
06	+1	-1	+1	G ₆	IVG ₆	X_f/X_{o6}
07	-1	+1	+1	G ₇	IVG ₇	X_f/X_{o7}
08	+1	+1	+1	G ₈	IVG ₈	X_f/X_{o8}
09	0	0	0	G ₉	IVG ₉	X_f/X_{o9}
10	0	0	0	G ₁₀	IVG ₁₀	X_f/X_{o10}
11	0	0	0	G ₁₁	IVG ₁₁	X_f/X_{o11}

A interpretação dos resultados é baseada na análise de variância, obtida após a determinação experimental das variáveis de resposta e na análise estatística dos experimentos visando encontrar um modelo representativo para germinação (G), índice de velocidade de germinação (IVG) e teor final de umidade (X_f/X_o) com o auxílio do aplicativo *Statistica*® 7.0.

3.2.4. Processo de recobrimento

Com base nos resultados de fluidodinâmica com sementes de jambu e também devido a limitações de matéria prima para realizar todas as corridas experimentais, conforme já discutido anteriormente, decidiu-se executar os experimentos de recobrimento com uma massa fixa de 100 g de sementes para cada ensaio experimental.

O procedimento experimental consistiu em pesar o leito vazio e ajustar o sistema experimental a temperatura de 45 °C e vazão mássica do ar de entrada de acordo com as condições pré-estabelecidas no planejamento de experimentos. Alcançando as condições desejadas, fechava-se a válvula de alimentação do ar de fluidização e adicionavam-se ao leito as sementes pesadas em balança eletrônica com precisão de 0,01 g; em seguida ajustava-se novamente a vazão. Após alcançar as condições de equilíbrio, 300 g da suspensão de recobrimento, na temperatura ambiente, era aspergida sobre o leito de partículas a uma pressão 5 Psig, estando o bico atomizador a uma distância de 18 cm da superfície do leito de sólidos, distância esta otimizada nos ensaios preliminares conforme já especificado. Finda a operação, após cerca de 5 horas de experimento (tempo de atomização e de paradas para limpeza do bico) o leito era descarregado e pesado. O produto recoberto, o material elutriado (coletado pelo ciclone) e o becker que continha a suspensão de recobrimento eram pesados e/ou recolhidos para análises.

Para a avaliação do processo de recobrimento, foram tomadas como variáveis de resposta mais apropriadas: a eficiência de recobrimento global, o crescimento das partículas, as perdas por elutriação, perdas por aderência ao leito, germinação e o índice de velocidade de germinação (vigor).

3.2.5. Planejamento de experimentos para os ensaios de recobrimento

A escolha por um planejamento experimental, baseado em princípios estatísticos, para analisar os efeitos individuais e suas interações nas variáveis de respostas estudadas, juntamente com a avaliação dos erros experimentais, possibilita, de forma organizada, executar um número mínimo de experimentos e extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis.

Para se analisar a influência de parâmetros operacionais do recobrimento sobre a eficiência do processo, o crescimento das partículas e a qualidade fisiológica das sementes (germinação e índice de velocidade de germinação), foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^2 , com 2 repetições no ponto central, conforme descrito em Box, Hunter e Hunter (2005), perfazendo um total de 6 corridas experimentais. Definiu-se como variáveis de entrada a vazão do ar de entrada e vazão da suspensão de recobrimento. Os parâmetros operacionais pressão de atomização e carga de sementes foram mantidos constantes devido os resultados observados e avaliados nos testes preliminares (item 3.2.2), já a variável temperatura do ar de fluidização foi

também mantida constante, a 45 °C, devidos os resultados da análise do processo de fluidização (item 4.6) indicarem que esta variável associada ao tempo operacional diminuía a variável de resposta IVG. Na Tabela 3.5 estão representadas as variáveis e os respectivos níveis utilizados no planejamento experimental para o processo de recobrimento de sementes de jambu.

Tabela 3.5. Valores codificados e originais para as variáveis utilizadas no planejamento de experimentos do processo de recobrimento das sementes de jambu

Variáveis Originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Vazão da solução de recobrimento (Ws)	X_1	mL/min	5	6	7
Vazão do ar de entrada (War)	X_2	kg/min	0,89 (2,2 U_{mf})	1,11 (2,8 U_{mf})	1,34 (3,3 U_{mf})

As 6 corridas experimentais foram realizadas de forma randômica, para minimizar o erro. A matriz de experimentos original, com indicações das variáveis de resposta (η : eficiência de recobrimento global; φ : crescimento da partícula; P_E : Perdas por elutriação; P_{AL} : Perdas por aderência no leito; G : germinação e IVG: índice de velocidade de germinação), estão sumarizadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Matriz de experimentos para o processo de recobrimento das sementes de jambu

Corridas	X_1	X_2	η (%)	φ (%)	P_E (%)	P_{AL} (%)	G (%)	IVG
01	-1	-1	η_1	φ_1	P_{E1}	P_{AL1}	G_1	IVG_1
02	+1	-1	η_2	φ_2	P_{E2}	P_{AL2}	G_2	IVG_2
03	-1	+1	η_3	φ_3	P_{E3}	P_{AL3}	G_3	IVG_3
04	+1	+1	η_4	φ_4	P_{E4}	P_{AL4}	G_4	IVG_4
05	0	0	η_5	φ_5	P_{E5}	P_{AL5}	G_5	IVG_5
06	0	0	η_6	φ_6	P_{E6}	P_{AL6}	G_6	IVG_6

A interpretação dos resultados é realizada utilizando o aplicativo *Statistica*® 7.0. e baseada na análise de variância e na análise estatística dos experimentos, visando encontrar um modelo que descreva, com base nas evidências experimentais, o comportamento do processo estudado. A determinação da condição ótima foi estimada em função das variáveis de entrada aplicando o conceito de Função Desejabilidade global (D), conforme descrito em Akhnazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

3.2.6. Cálculo da eficiência de recobrimento e crescimento da partícula

Os parâmetros eficiência do processo de recobrimento (η) e o crescimento da partícula (φ) foram calculados conforme diversos autores (Kucharski e Kmiéc, 1989; Costa, 2003; Donida, 2004), podendo ser descritos como:

$$\eta = \frac{\text{massa de sólido aderida às partículas}}{\text{massa total de sólidos adicionada ao leito}} = \frac{m_{sr} - m_{si}}{m_{susp} C_{susp}} 100 \quad (3.13)$$

$$\varphi = \frac{\text{massa de sólido aderida às partículas}}{\text{massa de sementes inicial}} = \frac{m_{sr} - m_{si}}{m_{si}} 100 \quad (3.14)$$

Onde: m_{si} – massa de sementes inicial, g;

m_{sr} – massa de sementes recobertas, g;

m_{susp} – massa de suspensão atomizada, g;

C_{susp} – concentração da solução de recobrimento, g/g;

3.2.7. Cálculo das perdas por elutriação e aderência ao leito

A mistura de material sólido coletado pelo ciclone (pó da suspensão de recobrimento, sementes e palha), ao término de cada corrida experimental, era submetida à separação por peneiras, em seguida, pesada cada porção em balança de precisão com duas casas decimais. A fração de palhas e sementes era somada às sementes recobertas que ficavam no interior do leito, para realização do cálculo da eficiência do processo. Já a fração de pó utilizada para o cálculo das perdas por elutriação, conforme a Equação 3.15.

$$P_E = \frac{\text{massa de sólido elutriados da susp. de recobrimento}}{\text{massa total de sólidos adicionada ao leito}} = \frac{m_{SE}}{m_{susp} C_{susp}} 100 \quad (3.15)$$

As perdas por aderência no leito é representada pela massa de sólidos (suspensão de recobrimento) que por ventura ficava aderida às paredes do leito ao término do experimento (Equação 3.16). Determinada pela diferença de massa, antes e após cada ensaio, a partir da

pesagem do leito completo em balança de precisão, Gehaka - modelo BG 8000 com precisão de 0,1g.

$$P_{AL} = \frac{\text{massa de sólido aderida ao leito}}{\text{massa total de sólidos adicionada ao leito}} = \frac{m_{Lf} - m_{Li}}{m_{susp} C_{susp}} 100 \quad (3.16)$$

Onde: m_{Li} – massa do leito no início da corrida experimental, g;

m_{Lf} – massa do leito no final da corrida experimental, g;

3.2.8. Avaliação da qualidade da semente

A avaliação da qualidade das sementes foi conduzida nas sementes *in natura* e após cada ensaio de fluidização/recobrimento, e constam de análises do poder germinativo e índice de velocidade de germinação (IVG), conforme descrito no item 3.1.2.2, seguindo recomendações das Regras para Análise de Sementes do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1992),

3.2.9. Higroscopicidade das sementes de jambu

3.2.9.1. Obtenção experimental das isotermas de sorção de umidade para as sementes de jambu *in natura*

Foram determinadas isotermas de adsorção e dessorção de umidade para as sementes de jambu *in natura* nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. O método utilizado para a determinação da umidade relativa de equilíbrio permite a medição de uma grande quantidade de dados em um pequeno intervalo de tempo, utilizando o equipamento AQUALAB. As leituras são efetuadas após alcançar o equilíbrio de transferência de calor e massa, entre o ar ambiente do equipamento e a amostra neste contida, sendo este equilíbrio identificado através de sensores no equipamento, que dispara um sinal sonoro no momento em que a leitura deve ser efetuada. Esta metodologia experimental também foi utilizada por Chen (2000), Pereira (2004), Waughon (2006), Francisco, Usberti e Toneli (2007), entre outros, para avaliar o comportamento higroscópico de produtos biológicos.

Ao iniciar os experimentos foram pesados $1 \pm 0,05\text{g}$ de semente em frascos de polietileno apropriados ao equipamento, e colocadas em estufa a vácuo (marca Fanem, modelo 099 EV) a 70°C e 650mmHg , por 24h, para remoção da umidade da amostra, de modo a alcançar valores de atividade de água em torno de 0,2. Paralelamente foi determinado a massa de sólido seco das sementes, em estufa de circulação de ar forçada (modelo De Léo, precisão $\pm 1^{\circ}\text{C}$, com faixa de trabalho de 20 a 120°C) a 105°C , por 24h. Em seguida foi colocado um dessecador, contendo água no lugar de sílica gel, em uma estufa incubadora (marca Quimis, modelo 315.D16, com precisão de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ e faixa de trabalho de 0 a 50°C), estabilizada na temperatura de trabalho (20, 30 ou 40°C).

Após 24h, as amostras foram retiradas da estufa à vácuo e transferidas ao dessecador, que ficou, durante este tempo, estabilizando para alcançar a temperatura desejada na estufa incubadora. Em seguida estas amostras foram colocadas, uma de cada vez, no equipamento (AQUALAB), para realizar as leituras de temperatura e atividade de água (a_w), que variaram na faixa de 0,1 a 0,9; equivalendo aproximadamente 15 amostras para cada temperatura. Na seqüência as amostras foram pesadas em balança analítica. Possibilitando dessa maneira, a construção da isoterma de adsorção.

Após as amostras alcançarem os valores de a_w próximos de 0,9 foi realizado o processo inverso, ou seja, a dessorção, onde os frascos com amostras foram transferidos para o dessecador, contendo sílica gel, e novamente lidos valores de a_w até próximos de 0,1 e suas respectivas massas. O processo completo (adsorção e dessorção) foi conduzido em um tempo médio de 48h.

3.2.9.2. Obtenção experimental das isotermas de adsorção de umidade para as sementes de jambu recobertas

A determinação da isoterma de adsorção, para as sementes recobertas, foi realizada a 30°C , pelo método dinâmico, através do equipamento DVS 2[®] (Surface Measurement Systems, Inglaterra), utilizando amostras da condição de máxima eficiência do planejamento experimental (Corrida 2, Tabela 4.22). O sistema simples e rápido é automatizado e acoplado ao computador. O equipamento consiste de uma microbalança dentro de uma câmara que mantém a temperatura pré-selecionada. O sistema computacional é programado para controlar a umidade do ar que flui sobre a amostra, e uma pequena quantidade da amostra, previamente seca, é acondicionada em

bandejas para iniciar o ensaio. O DVS é programado de modo a obter ambientes com umidades relativas na faixa de 0% a 95%, registrando em cada ciclo de umidade relativa as mudanças sucessivas de massa nas amostras até que o equilíbrio seja alcançado proporcionando assim, a obtenção dos dados necessários a construção da isoterma de adsorção.

A Figura 3.10 apresenta um diagrama esquemático simplificado do processo de obtenção das isotermas de adsorção utilizando o equipamento DVS.

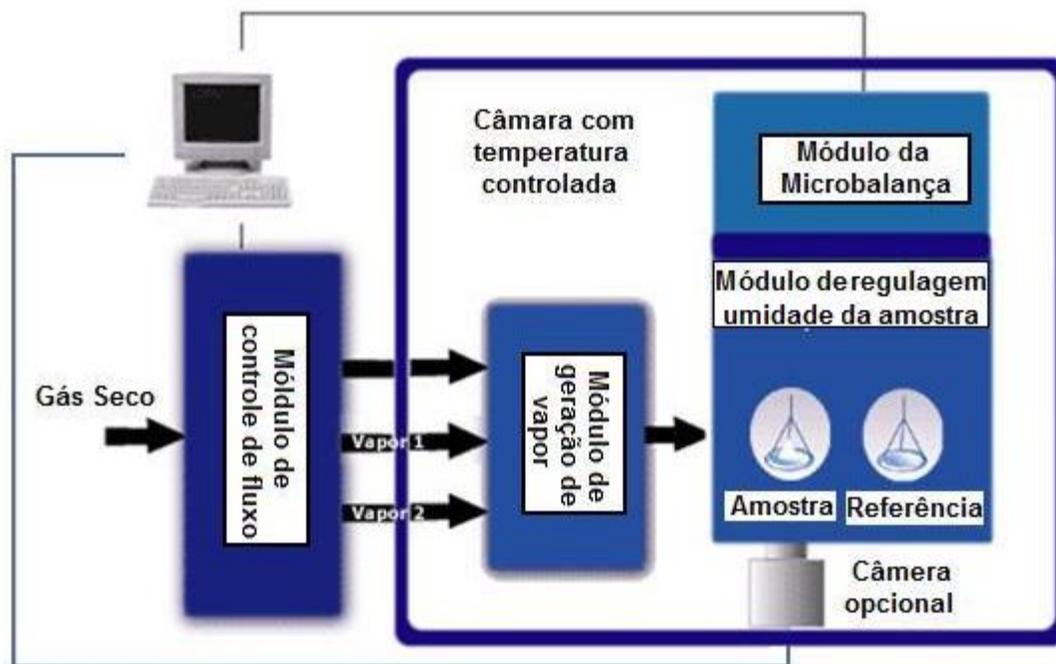


Figura 3.10. Diagrama esquemático do DVS (Fonte: Surface Measurement Systems, 2010)

3.2.9.3. Análise dos dados experimentais de sorção de umidade

Os dados experimentais das isotermas de sorção (adsorção e dessorção) de sementes de jambu *in natura* a 20 °C, 30 °C e 40 °C e os da isoterma de adsorção a 30 °C das sementes recobertas foram avaliados através da relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio, umidade relativa de equilíbrio e temperatura de acordo com os modelos tri-paramétricos descritos na Tabela 3.7, e as constantes características determinadas através da técnica de regressão não-linear, utilizando-se o aplicativo Statistica® 7.0 através do método Quasi-Newton.

Tabela 3.7. Modelos tri-paramétricos utilizados para avaliar as isotermas de sorção

Modelo	Equação
<i>Chung-Pfost modificado</i>	$X = \frac{-1}{c} \ln \left[-\frac{(T + b)}{a} \ln (aw) \right] \quad (3.17)$
<i>Halsey modificado</i>	$X = \left[\frac{-\ln (aw)}{\exp(a + bT)} \right]^{-1/c} \quad (3.18)$
<i>Oswin modificado</i>	$X = (a + bT) \left[\frac{aw}{1 - aw} \right]^{1/c} \quad (3.19)$
<i>Henderson modificado</i>	$X = \left[\frac{-\ln(1 - aw)}{a(T + b)} \right]^{1/c} \quad (3.20)$
<i>GAB modificada</i>	$X = \frac{X_m K \frac{C_G}{T} aw}{(1 - Kaw) \left(1 - Kaw + \left(\frac{C_G}{T} \right) Kaw \right)} \quad (3.21)$

O parâmetro X denota o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca, aw a atividade de água, a , b e c são coeficientes que dependem do produto e das condições do ar; no modelo de GAB X_m representa o conteúdo de umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários por uma molécula de água, normalmente denominada monocamada na teoria BET, C_G é a constante de Guggenheim e K o fator de correção para multicamada molecular.

Os critérios usados para se avaliar a excelência do ajuste são os valores do coeficiente de determinação (R^2), o desvio médio relativo, DMR (Equação 3.22) e a análise dos gráficos de resíduos *versus* conteúdo de umidade de equilíbrio predito (MENKOV, 2000; PAGANO e MASCHERONI, 2005; GONELI, 2008):

$$DMR = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (3.22)$$

Em que, N representa o número de experimentos; Y e Y' são os valores experimentais e preditos, respectivamente. De acordo com Aguerre, Suarez, Viollaz (1989) e Matos e Anadón (1995) um bom ajuste, para fins práticos, deve ser considerado para valores de $D \leq 10\%$.

3.2.9.4. Propriedades termodinâmicas de sorção

Entalpia e entropia diferencial

O calor isostérico de sorção é um importante parâmetro na análise do comportamento higroscópico e em projetos de equipamentos de secagem, armazenamento, acondicionamento e preservação de biomateriais.

O calor isostérico líquido de sorção foi estimado a partir da equação de Clausius-Clapeyron (Van Den Berg e Bruin, 1981), conforme indica a Equação 3.23,

$$\left[\frac{d \ln(aw)}{d(1/T)} \right]_X = - \frac{q_{st}}{R} \quad (3.23)$$

sendo q_{st} o calor líquido de sorção dado em kJ mol^{-1} , T é temperatura absoluta em Kelvin, X é conteúdo de umidade de equilíbrio em percentagem base seca (%bs) e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$). Para a determinação do calor isostérico líquido de sorção, utiliza-se dados das isotermas de sorção de umidade em diferentes temperaturas, através da linearização da Equação 3.23, graficando-se os valores de $\ln(aw)$ contra $(1/T)$ para teores de umidade constantes, obtendo-se retas de coeficientes angulares, $-q_{st}/R$.

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

$$Q_{st} = q_{st} + \lambda_{vap} \quad (3.24)$$

O calor latente de vaporização da água livre (λ_{vap}), na temperatura média de trabalho ($43,73 \text{ kJ/mol}$), foi obtido a partir da Equação 3.25, com T em graus Celsius.

$$\lambda_{vap} = 44,72 - 0,03T - 9,2 \cdot 10^{-5}T^2; \quad R^2 = 0,999 \quad (3.25)$$

A entropia diferencial de sorção (S_d), em $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, foi calculada a partir da Equação de Gibbs-Helmholtz, dada pela Equação 3.26, da mesma forma como avaliada em MOREIRA *et al.* (2008); GOULA *et al.* (2008) e ASCHERI *et al.* (2009).

$$S_d = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (3.26)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG), dada em kJ mol^{-1} , pode ser calculada pela Equação 3.27.

$$\Delta G = -RT \ln(aw) \quad (3.27)$$

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente são acompanhadas de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 3.27 na 3.26, e rearranjando, tem-se:

$$-\ln(aw) = \frac{q_{st}}{RT} - \frac{S_d}{R} \quad (3.28)$$

S_d foi estimada a partir da determinação do coeficiente linear (S_d/R), obtido graficando-se $-\ln(aw)$ *versus* $1/T$, para conteúdos de umidade constante.

Os valores de atividade de água, temperatura e conteúdo de umidade de equilíbrio utilizados na confecção do gráfico foram obtidos a partir da equação de melhor ajuste aos dados de teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de jambu (modelo que forneceu o melhor ajuste).

Teoria da Compensação entalpia-entropia

A teoria da compensação entalpia-entropia ou relação isocinética é utilizada para avaliar os fenômenos físicos e químicos que prevalecem nos processos de sorção. Esta teoria propõe uma relação linear entre q_{st} e S_d , dada pela Equação 3.29 (MOREIRA *et al.*, 2008; GOULA *et al.*, 2008).

$$q_{st} = T_B(S_d) + \Delta G \quad (3.29)$$

em que T_B representa a temperatura isocinética dada em Kelvin e ΔG a energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg^{-1}). A temperatura isocinética representa a temperatura em que todas as reações em série ocorrem a uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia são altamente correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção. Para confirmar a existência da compensação, realizou-se um teste recomendado por Krug, Hunter e Grieger (1976a, 1976b), o qual envolve a avaliação da temperatura isocinética em relação à temperatura média harmônica T_{hm} , que é definida como:

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (3.30)$$

em que n é o número total de isotermas. A teoria da compensação só pode ser aplicada se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Se $T_B > T_{hm}$ a entalpia conduz o processo, caso contrário o processo de sorção é controlado por entropia (GOULA *et al.*, 2008).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUALITATIVA DAS SEMENTES DE JAMBU

4.1.1 Resultados da caracterização física

Os resultados dos ensaios para a determinação de propriedades físicas realizadas com as sementes de jambu *in natura* são apresentados na Tabela 4.1, a qual contém parâmetros estatísticos indicativos da precisão dos ensaios.

Tabela 4.1. Caracterização física de sementes de jambu *in natura*

Propriedade (Unidade)	Valor médio \pm erro padrão da média ⁵
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,6828
Massa específica absoluta (g/cm ³)	1,1308 \pm 0,0022
Massa específica <i>Bulk</i> do leito (g/cm ³)	0,155 \pm 0,02
Porosidade (%)	39,6
Esfericidade (adim.)	0,45 \pm 0,01
Ângulo de repouso (°)	10,7 \pm 0,3
Diâmetro médio do sólido (μ m)	772 \pm 1,42

Verifica-se a partir do resultado obtido para o ângulo de repouso (Tabela 4.1) que as sementes de jambu apresentam uma excelente fluidez, de acordo com a classificação de Jong, Hoffmann e Finkers (1999), favorecendo assim não somente as condições de escoabilidade, transporte e armazenagem, mas também a dinâmica do leito fluidizado.

Com base nas propriedades diâmetro médio e massa específica, apresentadas na Tabela 4.1 para a matéria prima em estudo, foi identificado o tipo de partícula que caracteriza as sementes de jambu. Verifica-se que as sementes de jambu são classificadas como sendo partículas do grupo B, segundo Geldart (1973), indicando a utilização do leito fluidizado para os processos em leito móvel com contato gás-sólido. Na Figura 4.1, que ilustra o diagrama

⁵ Obtido de acordo com a equação $s(\hat{m}) = \frac{s}{\sqrt{N}}$, conforme recomendado por Gomes (1990).

simplificado para a classificação de pós em contato com ar nas condições ambientes, é assinalada pelas linhas em vermelho, a classificação para sementes de jambu.

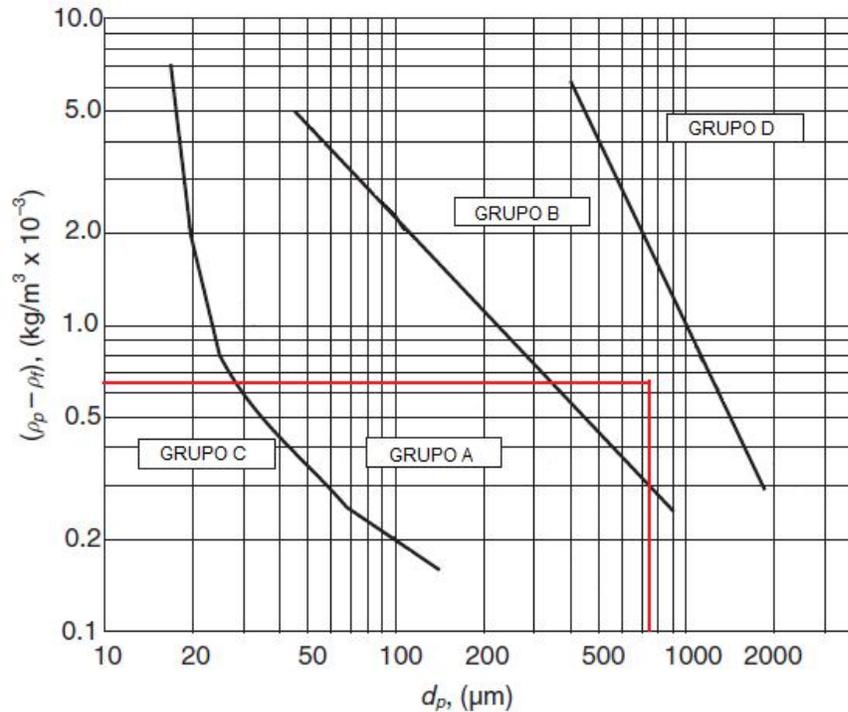


Figura 4.1. Diagrama para classificação das sementes de jambu, segundo Geldart (1973)

4.1.2 Resultados das propriedades qualitativas

Os resultados das propriedades qualitativas das sementes de jambu, utilizada nas corridas experimentais, estão indicados na Tabela 4.2. Constituem valores médios de ensaios realizados em quadruplicata, com as indicações do erro padrão da média em relação à estimativa da média, e do coeficiente de variação⁶, os quais fornecem a precisão dos experimentos.

Tabela 4.2. Características qualitativas das sementes de jambu *in natura*

Propriedade (Unidade)	Valor médio ± erro padrão da média	Coefficiente de Variação (%)
Germinação (%)	94,42 ± 0,45	0,96
Índice de velocidade de germinação	90,05 ± 0,44	0,99
Peso de mil sementes (g)	0,189 ± 0,01	5,56
Pureza (%)	91,14 ± 0,19	0,51

⁶ obtido pela relação entre as estimativas do desvio padrão e da média, multiplicado por 100.

Verifica-se com base nos valores dos coeficientes de variação, que os ensaios tiveram baixa variação ficando abaixo do limite de 10% para as medidas experimentais, que segundo Gomes (1990) representam resultados muito satisfatórios no que diz respeito a produtos agrícolas.

A Figura 4.2 ilustra, através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície irregular da semente de jambu *in natura* e o formato, indicando um elipsóide triaxial.



Figura 4.2. Imagem da semente de jambu *in natura* pelo método MEV – 50X

Os resultados da composição centesimal, apresentados na Tabela 4.3, constituem valores médios de ensaios realizados em triplicata e também apresentaram baixos valores para o erro padrão da média e para o coeficiente de variação, confirmando a homogeneidade e linearidade dos ensaios experimentais para as sementes de jambu.

Tabela 4.3. Resultados da composição centesimal das sementes de jambu

Análises	Valor médio \pm erro padrão da média	Coefficiente de Variação (%)
Umidade	7,47 \pm 0,01	0,20
Proteína	24,12 \pm 0,07	0,49
Resíduo Mineral Fixo	7,15 \pm 0,23	5,53
Lipídios	0,13 \pm 0,01	7,69
Carboidratos (*)	61,13 \pm 0,92	2,24

(*) Obtido por diferença

4.2. FORMULAÇÕES PARA SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO

As propostas de formulação da suspensão de recobrimento para as sementes de jambu foram estabelecidas em base aquosa, e visando obter uma superfície lisa e uniforme. Foram elaboradas e testadas diferentes formulações, porém a base destas suspensões era a presença de carga inerte visando dar volume ao material recoberto; as substâncias de caráter plastificante (adesivo) para dar flexibilidade à película, de forma a suportar melhor os esforços; os materiais solventes, para facilitar a deposição dos produtos formadores de película à superfície da partícula e as demais substâncias como os agentes de separação e alisamento, e os opacificantes, fornecendo ao revestimento coloração uniforme.

Algumas das propostas de formulação para a suspensão de recobrimento estão sumarizadas na Tabela 4.4, indicando componentes, quantidades e função de cada substância que compõe a suspensão proposta.

Tabela 4.4. Suspensões de recobrimento utilizadas nos ensaios preliminares

SUBSTÂNCIAS		FORMULAÇÕES (%)					
Função	Componente	01	02	03	04	05	06
Solvente	Água	89	85,5	70	75	76,5	76,0
Ligante	Amido de mandioca	3,5	–	3,0	–	–	–
	Bentonita	–	3,5	22	11,2	1,0	1,0
	Cola PVA (Cascorez Extra)	–	3,5	2,0	-	3,5	2,0
Enchimento	Talco	1,75	–	–	2,5	2,0	–
	Caulim	2,25	2,25	1,0	10,0	13,5	19,0
	Areia	–	–	1,0	–	–	–
	CaCO ₃ (Calcário)	–	–	1,0	–	–	–
Tensoativo	Estearato de Magnésio	1,0	–	–	0,5	1,0	0,5
Plastificante	PEG 6000	0,75	–	–	0,8	1,5	1,5
Opacificante	Dióxido de Titânio	1,75	–	–	–	1,0	–
Concentração de sólidos (%)		11,0	11,0	28,0	25,0	20,0	22,0

A formulação 1 foi uma proposta de atribuir mais uma aplicação industrial e tecnológica a substâncias de grande ocorrência na região amazônica, como o amido de mandioca e o caulim, porém as perdas por elutriação foram elevadas, indicando que a ação do amido de mandioca como ligante não foi satisfatória.

Já a formulação 2 foi uma modificação da anterior, e baseada nas recomendações de Silva (1997) e Costa (2003), os quais sugeriram formulação a base de cola PVA (Cascorez Extra) e bentonita, respectivamente, por não causarem fitotoxicidade as sementes e favorecerem a adesão dos materiais a superfície da partícula. Entretanto, os resultados ainda não foram aceitáveis, pois apesar das perdas por elutriação terem sido reduzidas em relação à formulação anterior, o crescimento das partículas foi negligenciável, provavelmente devido a quantidade de carga (enchimento) ter sido baixa.

As formulações 3 e 4 também foram adaptações da proposta de Costa (2003), mas o aumento na quantidade de bentonita ocasionou a formação de aglomerados no centro do leito, entupimentos periódicos no bico atomizador e perdas por elutriação ainda eram significativas, agora provavelmente em função da presença de calcário e areia na formulação. Porém, para tal afirmação são necessários mais experimentos com estes materiais.

Nas propostas 05 e 06 a quantidade de bentonita foi reduzida e a de enchimento aumentada, minimizando assim a formação dos indesejados aglomerados e as sucessivas paradas para desobstrução do bico atomizador. Na formulação 06 foram excluídos os materiais que, segundo Costa (2003), são causadores de resíduos brancos (talco e dióxido de titânio) que reduziram a germinação das sementes de brócolis. Os resultados obtidos com esta formulação foram semelhantes aos da formulação 05, assim optou-se por esta formulação de suspensão de recobrimento para as sementes de jambu, pois a redução de duas substâncias não só é economicamente adequada, como traz benefícios ao meio ambiente, por reduzir prováveis resíduos no solo durante a germinação.

A suspensão utilizada nos ensaios de recobrimento das sementes de jambu foi a de número 6, pois apresentou melhores resultados em relação as demais, associando a maximização da eficiência do recobrimento e a redução dos efeitos indesejados comumente ocorridos no decorrer da operação.

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E REOLÓGICA DA SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO

A massa específica da suspensão de recobrimento foi determinada pelo método de picnometria a partir de cinco repetições sucessivas, obtendo-se um valor médio de $1,077 \text{ g/cm}^3$, erro padrão da média igual a $0,005$ e coeficiente de variação igual a $1,009$; indicando assim boa reprodutibilidade nas determinações experimentais.

Na Figura 4.3 são apresentadas a curva de fluxo, ajustada ao modelo de Herschell-Bukley, e viscosidade aparente em relação à taxa de deformação para a suspensão de recobrimento. Observa-se que a suspensão apresenta um comportamento reológico de fluido não newtoniano, com resistência inicial à taxa de cisalhamento, característico de suspensão aquosa a base de bentonita.

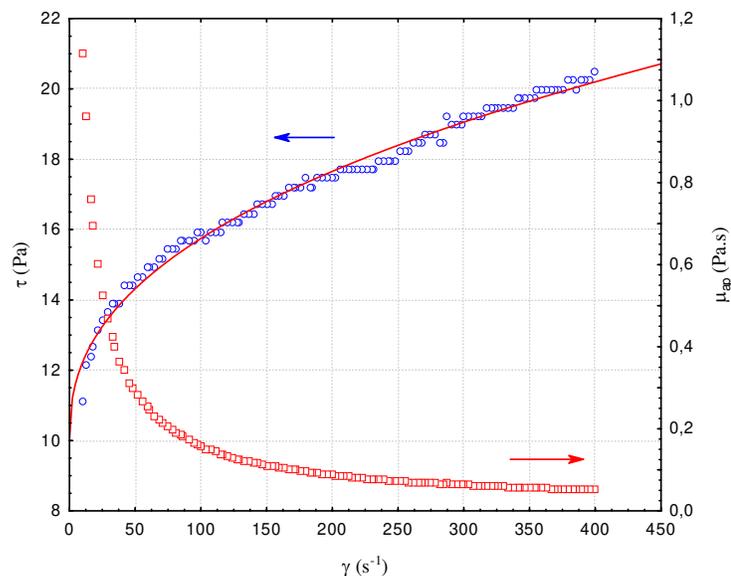


Figura 4.3. Curva de fluxo e viscosidade para suspensão de recobrimento

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo empírico de Casson, e aos modelos tri paramétricos de Herschell-Bukley e Robertson-Stiff. Estes modelos têm sido usados para descrever o comportamento reológico de suspensões de bentonita, em particular nos trabalhos de Kelessidis e Maglione (2006) com fluidos de perfuração e suspensões de cimento.

Os valores dos coeficientes lineares e os parâmetros dos modelos de Casson, Herschell-Bukley e Robertson-Stiff são apresentados na Tabela 4.5. Observa-se que o modelo Herschell-Bukley descreve adequadamente o comportamento reológico da suspensão de recobrimento por apresentar excelente coeficiente de determinação. O resultado obtido para o parâmetro n (índice de comportamento do escoamento do fluido) no modelo Herschell-Bukley indica se tratar de um fluido pseudoplástico ($n < 1$).

Tabela 4.5. Valores dos coeficientes lineares e parâmetros dos modelos de Casson, Herschel-Bulkley e Robertson-Stiff.

Casson			Herschel-Bulkley				Robertson-Stiff			
$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{\mu_p \dot{\gamma}}$			$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n$				$\tau = k(\dot{\gamma}_o + \dot{\gamma})^n$			
τ_o	μ_p	R^2	τ_o	k	n	R^2	$\dot{\gamma}_o$	k	n	R^2
24,23	93,78	0,984	10,02	0,848	0,415	0,990	29,79	5,814	0,205	0,985

Na Figura 4.4 observa-se a histerese, ou seja, a não sobreposição das curvas de fluxo ascendente e descendente, ilustrando o comportamento tixotrópico da suspensão de recobrimento, onde a viscosidade aparente diminui com o tempo de aplicação de um gradiente de velocidade constante. A tixotropia calculada com a área da histerese foi 330,2 Pa/s.

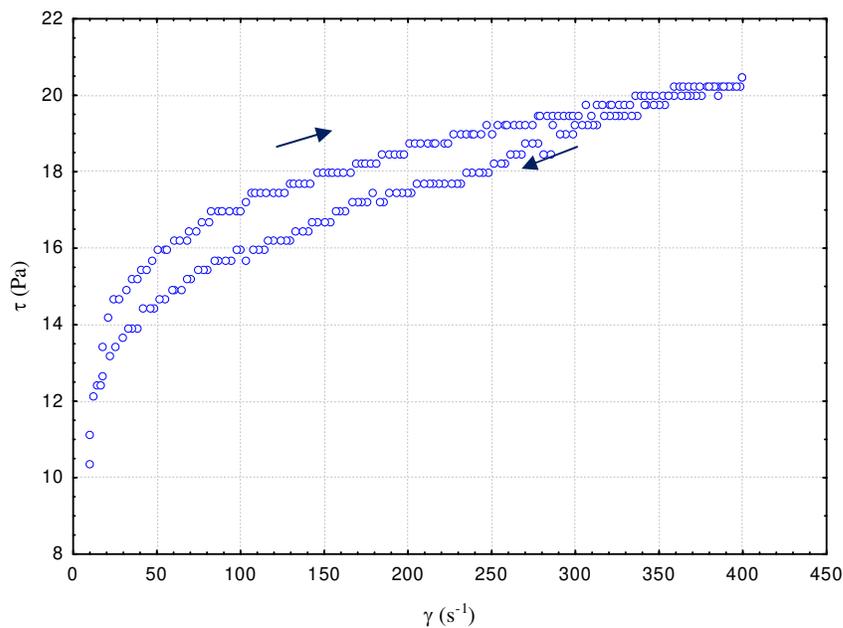


Figura 4.4. Histerese para a suspensão de recobrimento

4.4. COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO

4.4.1. Isotermas de sorção de sementes de jambu *in natura*

Os dados do conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de jambu *in natura* e a atividade de água, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C são apresentados no Apêndice A.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são sumarizados os parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais do conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes de jambu, obtidos para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente, para as diferentes temperaturas e atividades de água, bem como seus respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2), desvio médio relativo (DMR) e a tendência da distribuição dos resíduos, obtida pela diferença entre o dado experimental e o valor predito pelo modelo em análise.

Tabela 4.6. Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de jambu *in natura*, obtidos por adsorção

Temp	Parâmetros	Modelos Matemáticos				
		<i>Chung-Pfost modificado</i>	<i>Halsey modificado</i>	<i>Oswin modificado</i>	<i>Henderson modificado</i>	<i>GAB modificado</i>
20°C	Xm	–	–	–	–	3,91
	K	–	–	–	–	0,92
	C _G	–	–	–	–	175253,4
	a	0,37	-27,13	99,04	0,0016	–
	b	-292,82	0,10	-0,31	-224,64	–
	c	0,13	1,7561	1,99	0,9578	–
	R ²	0,964	0,998	0,997	0,986	0,999
	DMR (%)	3,80	0,29	2,52	8,90	0,31
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	
30°C	Xm	–	–	–	–	3,50
	K	–	–	–	–	0,92
	C _G	–	–	–	–	6480,75
	a	0,31	-11,92	201,39	0,001	–
	b	-302,86	0,05	-0,64	-109,34	–
	c	0,16	1,59	1,91	0,976	–
	R ²	0,983	0,997	0,997	0,989	0,998
	DMR (%)	1,72	0,91	1,20	11,21	0,39
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	
40°C	Xm	–	–	–	–	3,37
	K	–	–	–	–	0,93
	C _G	–	–	–	–	2453,35
	a	0,32	-10,49	46,60	0,001	–
	b	-312,85	0,04	-0,13	-36,75	–
	c	0,16	1,43	1,70	0,84	–
	R ²	0,972	0,998	0,999	0,993	0,999
	DMR (%)	11,54	6,51	1,43	17,64	0,25
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Aleatório	

Tabela 4.7. Estimativa dos parâmetros para os modelos de equilíbrio higroscópico das sementes de jambu *in natura*, obtidos por dessorção

Temp	Parâmetros	Modelos Matemáticos				
		<i>Chung-Pfost modificado</i>	<i>Halsey modificado</i>	<i>Oswin modificado</i>	<i>Henderson modificado</i>	<i>GAB modificado</i>
20°C	Xm	–	–	–	–	4,91
	K	–	–	–	–	0,88
	C _G	–	–	–	–	118288,9
	a	0,31	-33,21	88,91	0,0004	–
	b	-292,89	0,13	-0,27	-172,95	–
	c	0,14	2,01	2,37	1,24	–
	R ²	0,978	0,998	0,997	0,980	0,996
	DMR (%)	1,37	0,16	1,31	5,89	0,89
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	
30°C	Xm	–	–	–	–	4,84
	K	–	–	–	–	0,86
	C _G	–	–	–	–	5699,08
	a	0,31	-55,80	17,17	0,0003	–
	b	-302,89	0,19	-0,03	0,0001	–
	c	0,17	1,87	2,27	1,02	–
	R ²	0,989	0,992	0,996	0,965	0,996
	DMR (%)	0,81	1,72	0,31	14,89	0,19
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	
40°C	Xm	–	–	–	–	3,48
	K	–	–	–	–	0,92
	C _G	–	–	–	–	3469,00
	a	0,70	-20,19	21,84	0,0005	–
	b	-312,71	0,07	-0,045	-32,61	–
	c	0,17	1,67	2,00	0,95	–
	R ²	0,969	0,998	0,996	0,969	0,996
	DMR (%)	2,22	0,015	2,11	15,99	0,26
Distribuição de Resíduos	Tendencioso	Aleatório	Tendencioso	Tendencioso	Aleatório	

Com base nos dados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7 observa-se os modelos de *Halsey modificado* e *GAB modificado* são os que melhor descrevem os processos de adsorção e dessorção de sementes de jambu nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, porém a equação *GAB modificada* destaca-se satisfatoriamente na representação dos dados de sorção por apresentar valores menores que 10% para o desvio médio relativo, coeficiente de determinação na ordem de 0,999 e distribuição de resíduos totalmente aleatória, para todas as temperaturas estudadas, que segundo Miolone e Angeline (1995) e Mohapatra e Rao (2005) indica boa adequação do modelo proposto em descrever o comportamento higroscópico. Resultados semelhantes, utilizando

sementes como matéria prima, são descritos nos trabalhos de Faria, Costa e Rocha (1998); Menkov (1999); Tolaba *et. al.* (2004) e Moreira *et. al.* (2008).

Verifica-se também nas Tabelas 4.6 e 4.7 que, para o modelo *GAB modificado*, os valores de K , apresentam valores menores que 1, variando entre 0,86 a 0,93 e não apresentando comportamento definido com a temperatura, enquanto que os parâmetros X_m e C_G têm comportamento inversamente proporcional ao aumento da temperatura, sendo esta característica observada em trabalhos com produtos agrícolas propostos por diversos pesquisadores como Faria, Costa e Rocha (1998), Menkov (2000a, 2000b), Tolaba *et al.* (2004) e Pagano e Mascheroni (2005).

Observa-se para a constante de sorção C_G do modelo *GAB modificado*, que é função das interações entre os sítios ativos do produto e as moléculas de água, que os valores deste parâmetro apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 são valores elevados, pois não estão divididos pelas respectivas temperaturas absolutas (293, 303 e 313 K). Os valores de C_G quando divididos pela temperatura absoluta foram inferiores a 200, estando dentro da faixa comumente encontrado na literatura, exceto para a temperatura de 20°C, onde os valores obtidos foram 598,13 e 403,7 para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente. Segundo Maroulis, Tsami e Marinou-Kouris (1988) um dos motivos para este comportamento pode ser atribuído ao método de regressão empregado.

A estimativa dos valores do conteúdo de umidade da monocamada (X_m), pelo modelo GAB, apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7, é importante uma vez que a deterioração de produtos alimentícios e/ou vegetais é muito pequena quando os mesmos são armazenados abaixo de X_m . Isso ocorre porque a água é fortemente ligada ao produto abaixo do conteúdo da monocamada e não está envolvida em qualquer reação de deterioração quer como solvente ou como um dos substratos.

O resultado observado para o teor de umidade da monocamada molecular indica que as sementes de jambu podem ser conservadas por longos períodos em umidades inferiores a 5 %bs, levando em conta que abaixo desse nível a água não atua como solvente, sendo inerte sob o ponto de vista biológico (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938; FENNEMA, 1993).

Na Tabela 4.8 é realizada uma comparação dos valores médios obtidos para o conteúdo de umidade da monocamada, a partir dos ajustes ao modelo GAB, para as sementes de jambu, estimadas neste trabalho, com diferentes produtos agrícolas referenciados na literatura.

Tabela 4.8 Conteúdo de umidade da monocamada, para diversos produtos agrícolas, estimado a partir do modelo GAB

Produto (sementes)	Conteúdo de umidade da monocamada (%bs)		Faixa de temperatura (°C)	Referências
	Adsorção	Dessorção		
Jambu	3,59	4,41	20 - 40	Este trabalho (Tabelas 4.5 e 4.6)
Ervilhaça	6,68	8,16	5 - 60	Menkov (2000b)
Lentilha	7,21	9,12	5 - 60	Menkov (2000a)
Quinoa	7,29	7,89	20 - 40	Tolaba <i>et. al.</i> (2004)
Amaranto	6,73	5,7	25 - 65	Pagano e Mascheroni (2005)
Pinhão	3,25	3,16	15 - 40	Cladera-Oliveira <i>et. al.</i> (2008)
Nêspera	6,20	4,50	20 - 65	Moreira <i>et. al.</i> (2008)
Mamona	4,39	6,16	25 - 55	Goneli (2008)

Verifica-se com base na Tabela 4.8 que os valores estimados do conteúdo de umidade da monocamada para as sementes de jambu, tem a mesma ordem de grandeza dos demais valores obtidos para outras variedades de grãos e/ou sementes reportados na literatura, indicando o bom desempenho na condução da análise do comportamento higroscópico. As pequenas diferenças observadas entre os valores dos conteúdos de umidade da monocamada, para os diferentes produtos, podem estar relacionados às características intrínsecas de cada material, temperatura na qual o experimento foi conduzido, metodologia adotada para a obtenção das isotermas de sorção ou até mesmo a possíveis erros na estimativa deste parâmetro uma vez que os valores foram obtidos a partir de modelo matemático ajustado.

No apêndice A são apresentadas as tendências da distribuição dos resíduos para os cinco modelos matemáticos tri paramétricos testados para descrever o processo de adsorção e dessorção de sementes de jambu, nas temperaturas de 20, 30 e 40°C. Os resíduos foram obtidos por meio da diferença entre os valores experimentais e os valores estimados para cada modelo.

A análise das Figuras A1 a A3 demonstra características semelhantes para ambos os processos de sorção, e para todos os modelos avaliados, ou seja, os modelos *Chung-Pfost modificado*, *Oswin modificado* e *Henderson modificado* apresentam distribuição de resíduos não aleatórios tanto para a adsorção quanto para dessorção de umidade em toda faixa de temperatura estudada. Já o modelo de *Halsey modificado* apresenta comportamento satisfatório para os resíduos apenas nas temperaturas de 20 e 30°C, descrevendo adequadamente o processos de sorção nesta faixa de temperatura estudada, porém excluído sua adequabilidade para a temperatura de 40°C.

O modelo *GAB modificado* apresenta uma distribuição de resíduos aleatória para as três temperaturas analisadas, como também para ambos os processos de sorção, indicando ajuste mais adequado ao fenômeno de higroscopicidade, associando a análise aos demais instrumentos estatísticos (DMR e R) utilizados para avaliar a excelência do modelo matemático proposto.

Com base nestes resultados o modelo *GAB modificado*, foi utilizado no estudo das características de sorção de umidade, como também para estimar as propriedades termodinâmicas adiante. O modelo GAB tem uma base teórica, enquanto os outros modelos são empíricos ou semi-empíricos (Adebowale *et. al.*, 2007) e tem sido utilizado em vários produtos alimentícios e agrícolas apresentando bons resultados, e sua equação representativa é recomendada pelo projeto Europeu COST'90 sobre propriedades físicas de alimentos (FARIA, 1998).

As Figuras 4.5 e 4.6 exibem as isotermas de sorção de sementes de jambu, resultantes do modelo GAB modificada nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, para os processos de adsorção e dessorção, respectivamente. Verifica-se que as isotermas apresentam o formato sigmoidal, correspondente ao tipo II, conforme a teoria BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), indicando a existência de umidade adsorvida em camadas multimoleculares. Verifica-se também, um acentuado comportamento exponencial das isotermas para todas as temperaturas estudadas a partir de valores de a_w 0,6. Este comportamento sugere que a partir desse valor, um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um considerável acréscimo na umidade de equilíbrio das sementes de jambu comprometendo a qualidade do produto nos locais de armazenamento em que UR seja superior a 60%.

O efeito da temperatura nos processos de sorção também é observado nas Figuras 4.5 e 4.6 para toda a faixa de atividade de água, indicando uma diminuição no conteúdo de umidade de equilíbrio alcançado pelo material com o aumento da temperatura, o que concorda com os resultados obtidos para produtos agrícolas (RESENDE *et. al.*, 2006; GONELI, 2008; MOREIRA *et. al.*, 2008; OLIVEIRA *et. al.*, 2009; ROSA, MORAES e PINTO, 2009).

Segundo Palipane e Driscoll (1992) e Rizvi (2005), o efeito da temperatura nos processos de sorção está relacionado às mudanças energéticas do sistema, indicando que o aumento da temperatura, torna termodinamicamente menos estável as moléculas de água, ou seja, aumenta o grau de desordem molecular da água sorvida na superfície do sólido, por atingirem maiores níveis de energia e, assim, favorece a quebra da ligação intermolecular entre a água e os sítios de sorção, reduzindo o teor de água do produto. À medida que a temperatura varia, a excitação das moléculas, bem como a distância e, por conseguinte, a tração entre as moléculas, também varia.

Isso faz com que a quantidade de água sorvida mude à medida que ocorre variação na temperatura a uma dada umidade relativa. Também de acordo com Iguedjal, Louka e Allaf (2008), essas tendências podem ser devido à redução no número total de sítios ativos de ligação de água, como resultado das alterações físicas e/ou químicas no produto causadas pela temperatura de armazenamento. Em outras palavras, demonstrando, que os processos de adsorção e dessorção de umidade são conduzidos por reação exotérmica e endotérmica, respectivamente.

Observa-se também nas Figuras 4.5 e 4.6 que a diminuição do conteúdo de umidade de equilíbrio com o aumento da temperatura não foi observado nas isotermas de sorção a 40°C para toda a faixa de atividade de água. Nesta temperatura (40°C), em torno de a_w 0,80, o conteúdo de umidade de equilíbrio aumenta em relação às outras isotermas. Este cruzamento entre as curvas e a progressiva divergência destas com o aumento da atividade de água pode estar relacionada com os efeitos da dissolução de sólidos solúveis presentes na amostra. Segundo Saravacos (2005) este comportamento é devido à atividade de água e às isotermas de sorção serem afetadas pela composição do produto e pela temperatura do sistema, pois em geral, substâncias ricas em açúcares absorvem mais água acima de um certo valor de a_w do que os produtos ricos em polímeros (amido).

Para as sementes de jambu esta dissolução dos sólidos solúveis foi favorecida pela temperatura de 40°C e este mesmo comportamento tem sido reportado na literatura para diferentes biomateriais como, por exemplo, pode ser observado à 35°C e para a_w superior a 0,60 no trabalho de Lima, Costa e Faria (2000), na análise da higroscopicidade de sementes de urucum, no estudo de Alexandre, Figueirêdo e Queiroz (2007) para as isotermas de adsorção de umidade de pitanga em pó e de Sharma *et al.* (2009) para as isotermas de dessorção a 5, 25 e 45°C de um mix de leite em pó.

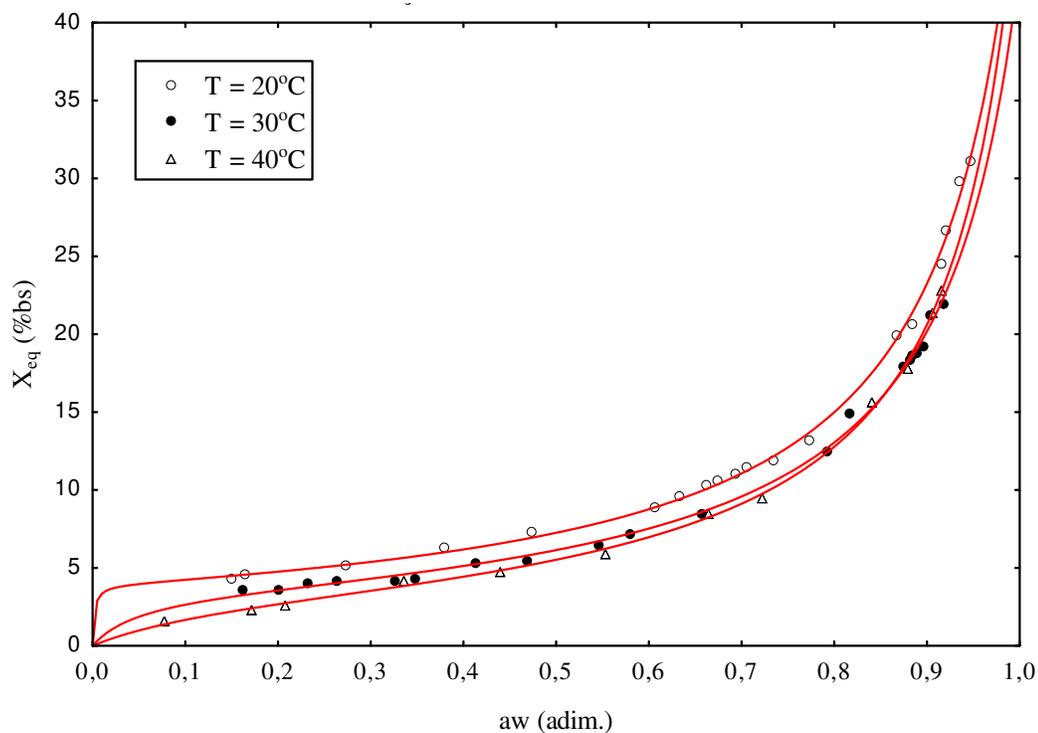


Figura 4.5. Efeito da temperatura na adsorção de sementes de jambu *in natura*

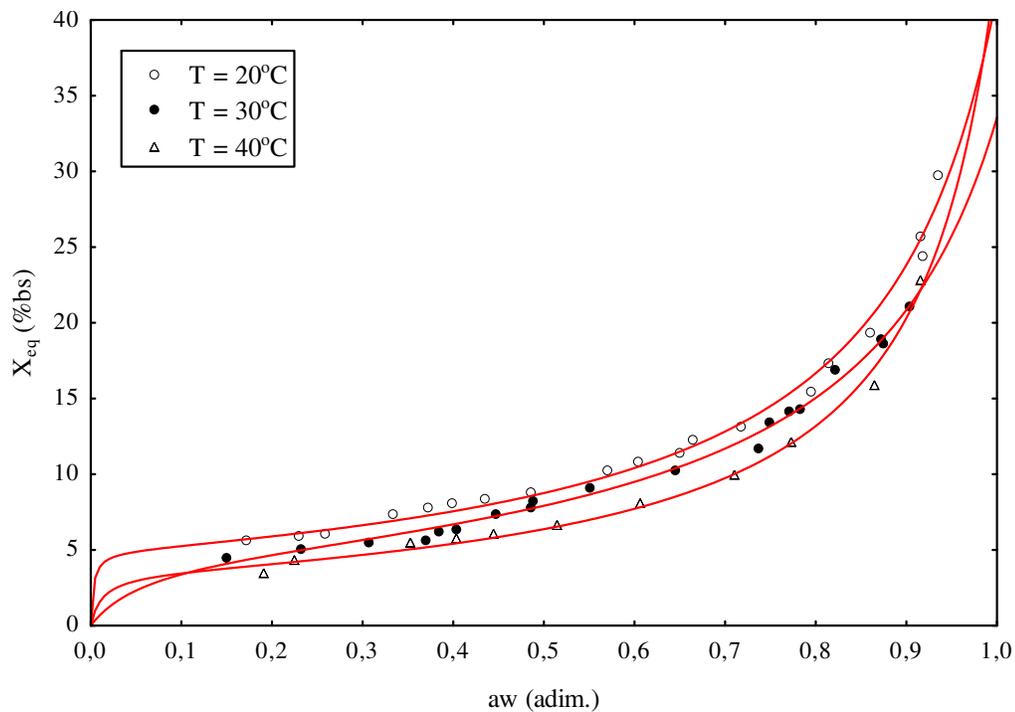


Figura 4.6. Efeito da temperatura na desorção de sementes de jambu *in natura*

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são apresentadas as isotermas de dessorção e adsorção, estimadas pelo modelo *GAB modificado*, para as temperaturas de 20, 30 e 40°C, respectivamente. Observa-se que os valores do conteúdo de umidade de equilíbrio higroscópico obtidos por dessorção são maiores que os de adsorção, evidenciando o fenômeno de histerese na faixa de temperatura estudada. O efeito da histerese também é observado em toda a faixa de a_w analisada.

Segundo Menkov (2000a), isotermas de sorção que apresentam a forma tipo S são características de sementes de leguminosas e o efeito da histerese, claramente expresso nas Figuras 4.7 a 4.9, é também observado para as sementes de jambu. Fenômenos de histerese semelhantes aos obtidos para sementes de jambu foram também relatados por Menkov (2000b), Chen (2000) e Togrul e Arslan (2007) em trabalhos com produtos agrícolas.

Diversas teorias tentam explicar o fenômeno da histerese, entretanto Iglesias e Chirife (1976), afirmam que não é possível dar uma explicação única ao fenômeno de histerese em produtos alimentícios, devido à complexa combinação de vários componentes que podem não só absorver água de forma independente, mas também interagem entre si.

Segundo Mohsenin (1986) uma das teorias mais utilizadas, sugere que, em condições de elevada quantidade de água, os locais de sorção, da estrutura molecular do material, estão quase todos completos com água adsorvida, e após a secagem, estes locais de sorção disponíveis vão se reduzindo junto com o encolhimento do produto. Isso faz com que ocorra redução da capacidade de ligação da água durante uma adsorção futura. Uma vez que a etapa do mecanismo de transferência de massa limitante é a difusão de água nos capilares do produto, durante o encolhimento ocorre redução do diâmetro do poro. Poros mais finos levam a uma taxa de transferência de massa menor, o que ocasiona uma velocidade de retirada de água cada vez menor, nos momentos finais de dessorção ou no início da adsorção (GONELI, 2008).

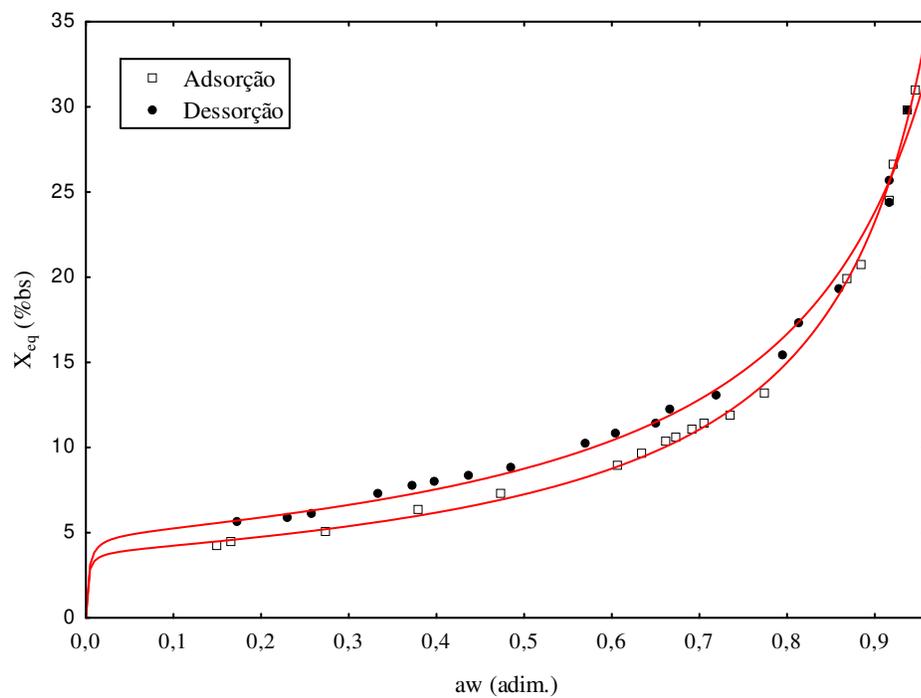


Figura 4.7. Histerese das isotermas de sorção a 20°C para as sementes de jambu *in natura*

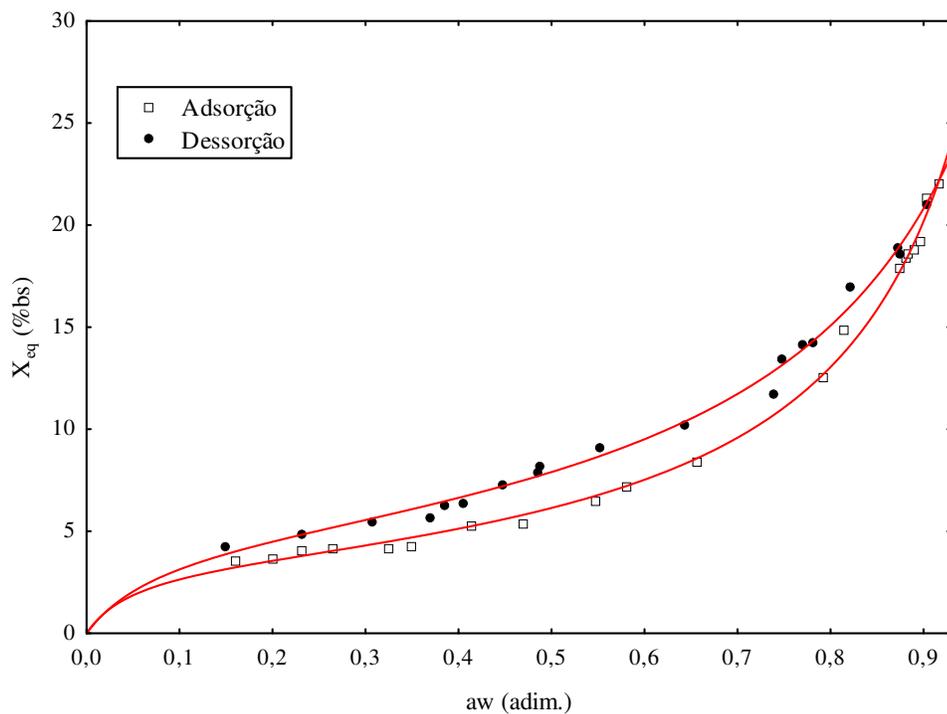


Figura 4.8. Histerese das isotermas de sorção a 30°C para as sementes de jambu *in natura*

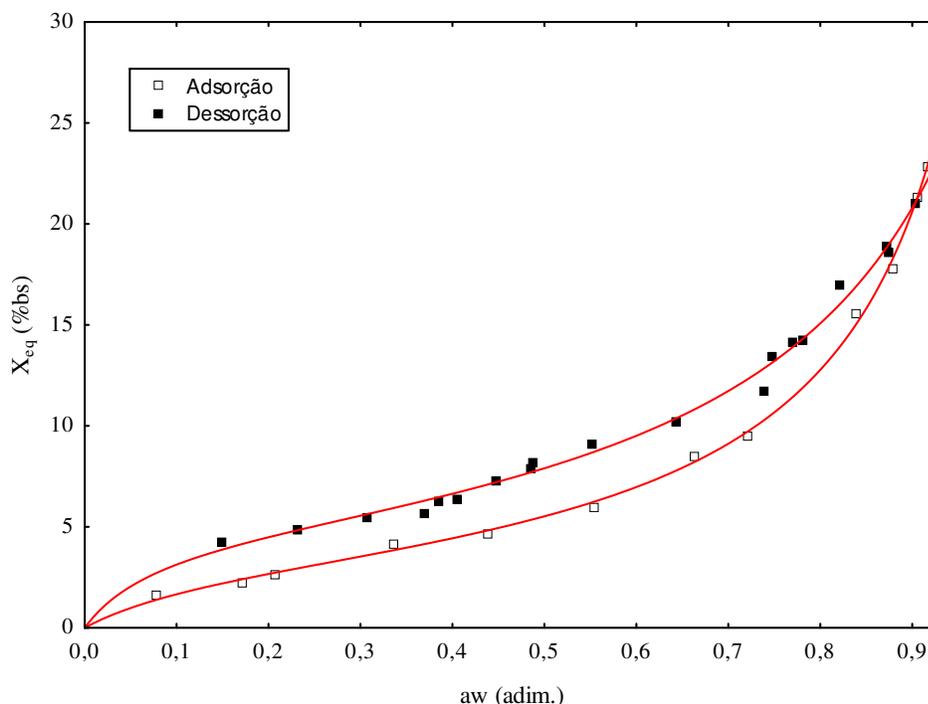


Figura 4.9. Histerese das isotermas de sorção a 40°C para as sementes de jambu *in natura*

Na Figura 4.10 são ilustrados os valores do calor isostérico integral de sorção, em kJ/mol, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (%bs). Os resultados apresentados mostram que o calor de sorção aumenta exponencialmente com o decréscimo da umidade para os processos de dessorção e adsorção. O elevado valor de calor isostérico integral de sorção para baixos valores de conteúdo de umidade pode ser explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície adsorvente do sólido. Em estágios iniciais de sorção (baixos teores de umidade), existem sítios de sorção altamente polares (ativos) nos quais as moléculas de água estão fortemente ligadas em forma de monocamada, e a quantidade de energia requerida para remover essas moléculas de água, fortemente ligadas ao produto, são muito maiores, dando origem ao aumento da energia de interação (Al-Muhtaseb, McMinn e Magee, 2004; Telis-Romero *et. al.*, 2005; Wani *et. al.*, 2006; Moreira *et. al.*, 2008; Ascheri *et. al.*, 2009).

Segundo Aviara, Ajibola e Oni (2004), quando o nível de umidade de equilíbrio aumenta, a disponibilidade dos sítios de sorção de água altamente polares diminui pelo que se observa diminuindo o valor de Q_{st} até valores próximos ao calor latente de vaporização da água pura (λ_{vap}). Este comportamento pode ser explicado devido à saturação dos sítios de sorção e as moléculas de água passarem a unir-se a superfície das partículas por tensão superficial ao invés

do processo por adsorção física (adsorção de Van der Waals). Nesta condição, as forças de tensão superficial são mais fracas, por conseguinte, rompem-se facilmente, resultando em menor entalpia diferencial. Resultados semelhantes para a entalpia diferencial foram obtidos para sementes de melão (Aviara e Ajibola, 2002), sementes de soja (Aviara, Ajibola e Oni, 2004), feijão (Resende *et. al.*, 2006), sementes de melancia (Wani *et. al.*, 2006), sementes de pinhão (Cladera-Olivera *et. al.*, 2008), nozes (Togrul e Arslan, 2007), polpa de tomate seco (Goula *et. al.*, 2008) e amido do rizoma de *Hedychium coronarium* (Ascheri *et. al.*, 2009).

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

Os valores dos calores isostérico integral de dessorção e adsorção, para as sementes de jambu, na faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 4 a 20%bs, variam de 350,7 a 45,5 kJ/mol e 118 a 44,6 kJ/mol, respectivamente. Estes resultados demonstram que a energia necessária à remoção de umidade para valores abaixo do conteúdo da monocamada (5%bs) é superior a energia liberada na adsorção de umidade no produto para os mesmos valores de umidade.

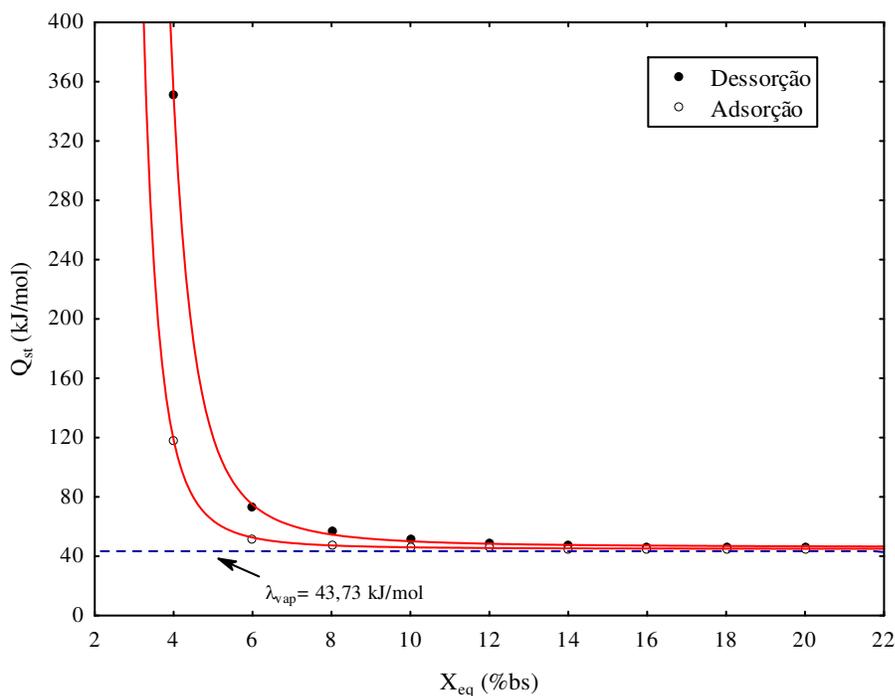


Figura 4.10. Calor isostérico líquido de sorção para sementes de jambu *in natura*

Na Tabela 4.9 estão apresentados os modelos matemáticos para os valores experimentais do calor isostérico integral (Q_{st}) de dessorção e adsorção, em kJ/mol, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (%bs). Observa-se que a equação utilizada descreve adequadamente os dados experimentais demonstrando adequabilidade na descrição do fenômeno, apresentando elevado coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4.9. Modelos matemáticos para a descrição dos calores isostérico integral de sorção de sementes de jambu

	Equação de Regressão	R^2
Dessorção	$Q_{st} = 27723,3 \exp(-1,0372X_{eq}) + 43,73$	0,9999
Adsorção	$Q_{st} = 4727,73 \exp(-1,0372X_{eq}) + 43,73$	0,9999

A entropia diferencial de sorção é proporcional ao número de sítios de sorção disponíveis em um nível específico de energia e os valores correspondentes podem ser calculados em diferentes conteúdos umidades. Os resultados obtidos para a entropia diferencial de dessorção e adsorção, em kJ/mol, para as sementes de jambu, são mostrados na Figura 4.11. Observa-se a forte dependência da entropia diferencial com teor de umidade apresentando uma tendência exponencial, semelhante ao comportamento exibido para a entalpia diferencial (Figura 4.10). Baseado na segunda lei da termodinâmica, um processo é reversível quando a soma de todas as variações de entropia em todos os subsistemas de um determinado processo é constante (Callen, 1985). Assim, os processos de sorção em sementes de jambu é claramente irreversível devido ao fato da entropia ser produzida durante o processo. Observa-se também que a entropia permanece quase constante, sugerindo que os processos de adsorção e dessorção, são reversíveis até que o conteúdo de umidade crítico (conteúdo de umidade da monocamada) seja alcançado. Fato que também é afirmado por Madamba, Driscoll e Buckle (1996) para o processo de dessorção de alho.

Tal comportamento sugere que em baixos valores de conteúdos de umidade, as moléculas de água estão fortemente ligadas à superfície do sorbato e, portanto, têm baixo grau de liberdade, ou seja, existem grandes restrições internas, resultando na diminuição da entropia. Já para elevados conteúdos de umidade, as moléculas de água são adsorvidas em multicamada proporcionando assim maior liberdade configuracional as mesmas e favorecendo a desordem do sistema, conseqüentemente aumentando a entropia de sorção.

Verifica-se na Figura 4.11, que a magnitude dos valores de entropia diferencial no processo de adsorção é maior do que no processo de dessorção, porém é praticamente insignificante para altos valores de conteúdo de umidade. O que pode ser explicado devido ao fato que quanto mais moléculas de água são adsorvidas na superfície do sorbato, maior é a liberdade configuracional e, conseqüentemente, maior a desordem do sistema (menos restrição interna) relacionado à entropia. Resultados semelhantes foram encontrados com nêspera (Moreira *et al.*, 2008), maçã fugi e alho (Moraes, Rosa e Pinto, 2008), microalgas (Oliveira *et al.*, 2009), amido de rizomas do lírio-do-brejo (Ascheri *et. al.*, 2009) e quitosana (Rosa, Moraes e Pinto, 2010).

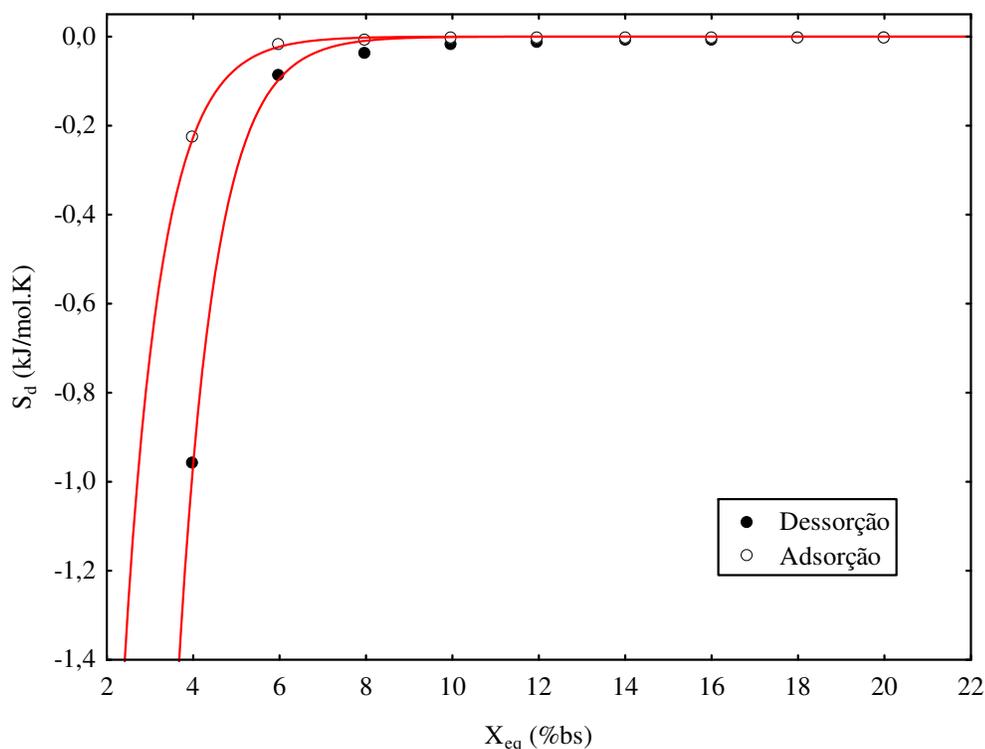


Figura 4.11. Entropia diferencial de sorção para sementes de jambu *in natura*

Na Tabela 4.10 estão apresentados os modelos matemáticos para os valores experimentais para entropia diferencial de dessorção e adsorção (S_d), em kJ/mol.K, em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (%bs). Verifica-se que a equação proposta representa adequadamente os dados experimentais com valores de coeficiente de determinação (R^2) próximos a unidade.

Tabela 4.10. Modelos matemáticos para a descrição das entropias diferenciais de sorção de sementes de jambu

	Equação de Regressão	R ²
Dessorção	$S_d = -99,81 \exp(-1,161 X_{eq})$	0,9989
Adsorção	$S_d = -22,60 \exp(-1,151 X_{eq})$	0,9983

A teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética propõe a existência de uma relação linear entre a entalpia e entropia para produtos submetidos ao processo de sorção de umidade. A Figura 4.12 apresenta a relação obtida entre os valores de entalpia e entropia diferencial de adsorção/dessorção, para as sementes de jambu. As relações lineares, q_{st} versus S_d , obtidas para os processos de sorção apresentam coeficiente de determinação superior a 0,999; indicando alto grau de linearidade e validando a teoria compensatória para o fenômeno de sorção de umidade em sementes de jambu.

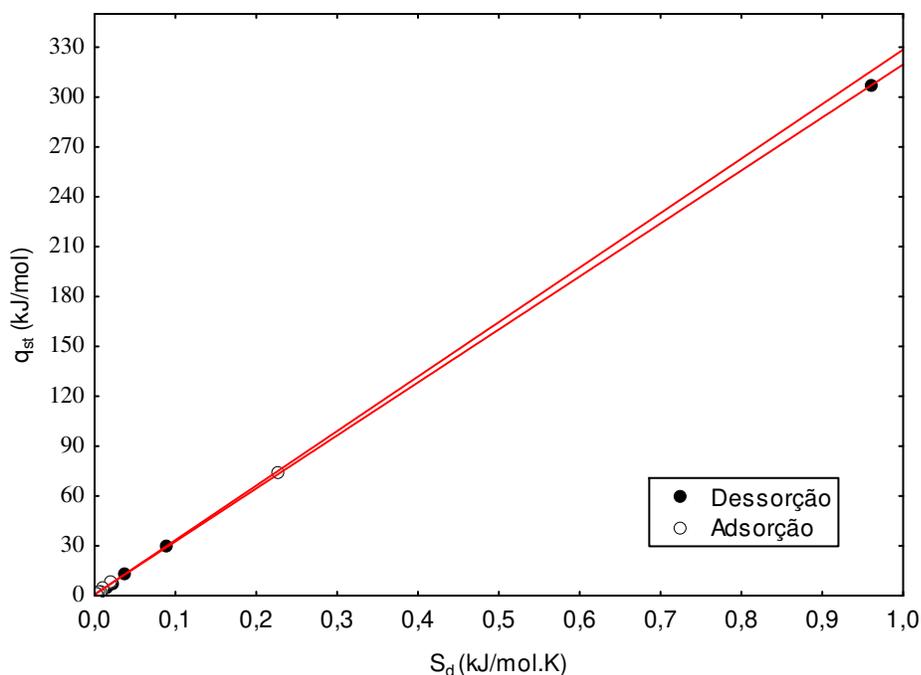


Figura 4.12. Relação entalpia-entropia para a dessorção e adsorção de umidade em sementes de jambu *in natura*

Na Tabela 4.11 são sumarizados os valores para a temperatura isocinética (T_B) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidos a partir da relação linear entre q_{st} e S_d , para os processos de dessorção e adsorção de umidade.

Tabela 4.11. Parâmetros característicos obtidos pela relação entalpia-entropia para sementes de jambu

Processos	T_B (K)	ΔG (kJ/mol)	R^2
Dessorção	318,86	0,731	0,9999
Adsorção	327,85	0,671	0,9998

Para avaliar a teoria da compensação entalpia-entropia, o teste de Krug (Krug, Hnter, Grieger, 1976a e 1976b) foi aplicado onde a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (T_{hm}) na faixa de temperatura utilizada para as três isotermas de sorção obtidas, conforme descrito no item 3.2.9.4. As temperaturas isocinéticas para os processos de dessorção e adsorção de sementes de jambu foram 318,86 e 327,85K; respectivamente. Já a média harmônica da temperatura calculada foi 302,88K; valor significativamente diferente dos valores estimados para todas as temperaturas isocinética relacionadas aos processos de sorção, confirmando assim a compensação química linear entre a entalpia e entropia de sorção em sementes de jambu.

Desta forma, como a temperatura isocinética apresentou valores diferentes da média harmônica e $T_B > T_{hm}$, o mecanismo de sorção da água em sementes de jambu pode ser considerado como controlado pela entalpia. Resultados semelhantes foram obtidos por diversos pesquisadores (TOLABA *et. al.*, 2004; TELIS-ROMERO *et. al.*, 2005; MARCINKOWSKI, 2006; GONELI, 2008; MOREIRA *et. al.*, 2008; CLADERA-OLIVEIRA *et. al.*, 2008; GOULA *et. al.*, 2008; OLIVEIRA *et. al.*, 2009; ASCHERI *et. al.*, 2009; SHARMA *et. al.*, 2009) os quais aplicaram com sucesso a teoria isocinética sobre a sorção dos mais diferentes produtos onde o fenômeno de sorção é controlado pela entalpia.

Os valores estimados para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), à temperatura isocinética, para os processos de dessorção e adsorção foram 0,731 e 0,671 kJ/mol, respectivamente. Segundo os fundamentos da termodinâmica, estes resultados ($\Delta G > 0$) indicam que, para sementes de jambu, o processo de sorção de água não ocorre espontaneamente.

Processos não espontâneos foram também identificados em diferentes produtos como amido de milho com alto teor de amilose e amilopectina (MCMINN; AL-MUHTASEB; MAGEE, 2005), proteína de soja texturizada (MARCINKOWSKI, 2006), sementes de mamona (GONELI, 2008), pinhão (CLADERA-OLIVEIRA *et. al.*, 2008) e microalgas (OLIVEIRA *et. al.*, 2009).

4.5. ANÁLISE DA FLUIDODINÂMICA DAS SEMENTES DE JAMBU

4.5.1. Influência de diferentes cargas nos parâmetros fluidodinâmicos

As curvas fluidodinâmicas das sementes de jambu, obtidas experimentalmente para as cargas de 100, 150, 300, 400 e 500g foram determinadas avaliando-se a evolução da queda de pressão no leito em função da velocidade do gás. A velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) foi determinada a partir do método clássico descrito em Richardson (1971) onde a U_{mf} corresponde ao ponto de inflexão na curva de fluidização à velocidade decrescente.

A Figura 4.13 descreve o comportamento fluidodinâmico das sementes de jambu para a carga de 100 g, a qual é representativa das cargas de 150 e 300g (apresentadas no Apêndice A). Observa-se que para estas cargas analisadas é encontrado comportamento típico de leito fluidizado conforme descrito em Kunii e Levenspiel (1991).

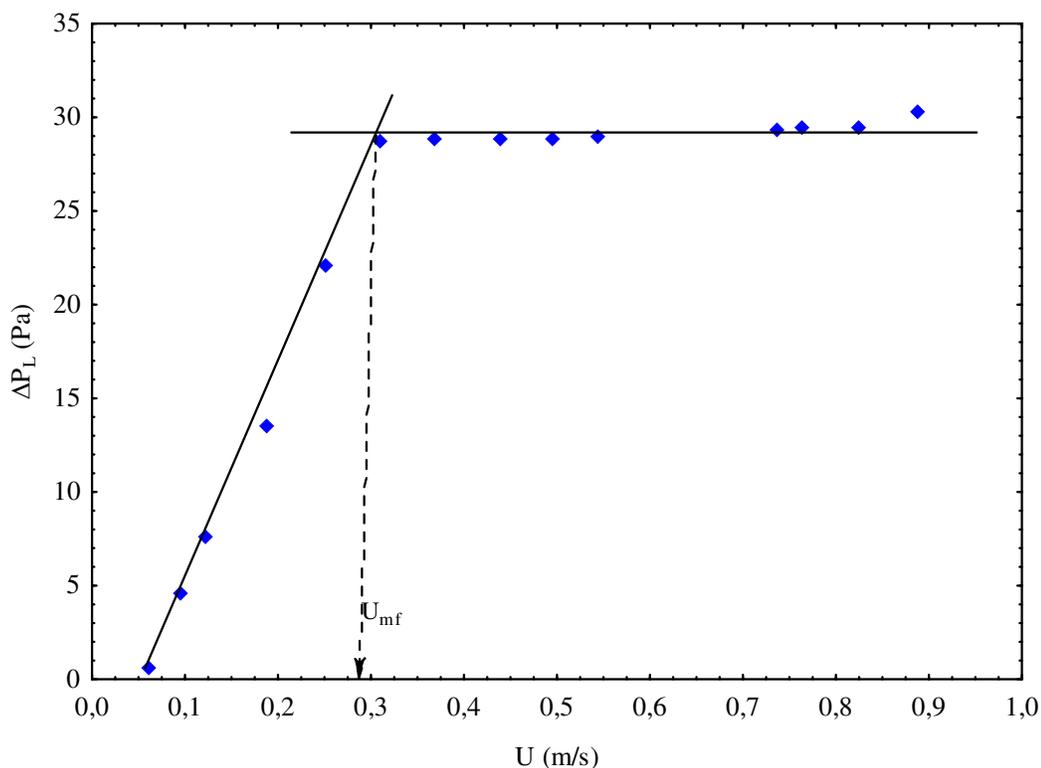


Figura 4.13. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 100g

Na Figura 4.14, que representa a curva de fluidização para as cargas de 400g, é observado comportamento diferente daquele de pós homogêneos indicando a presença de uma região de leito semi fluidizado, região que delimita as velocidades de fluidização incipiente (U_{fi}) e fluidização completa (U_{fc}). Comportamento semelhante foi encontrado para carga de 500g de sementes de jambu (Figura A6 - Apêndice A), nos trabalhos de Marques (2004) para descrever as características fluidodinâmicas de materiais finos e em Gauthier, Zerguerras e Flamant (1999) para misturas binárias e pós com larga distribuição de tamanhos.

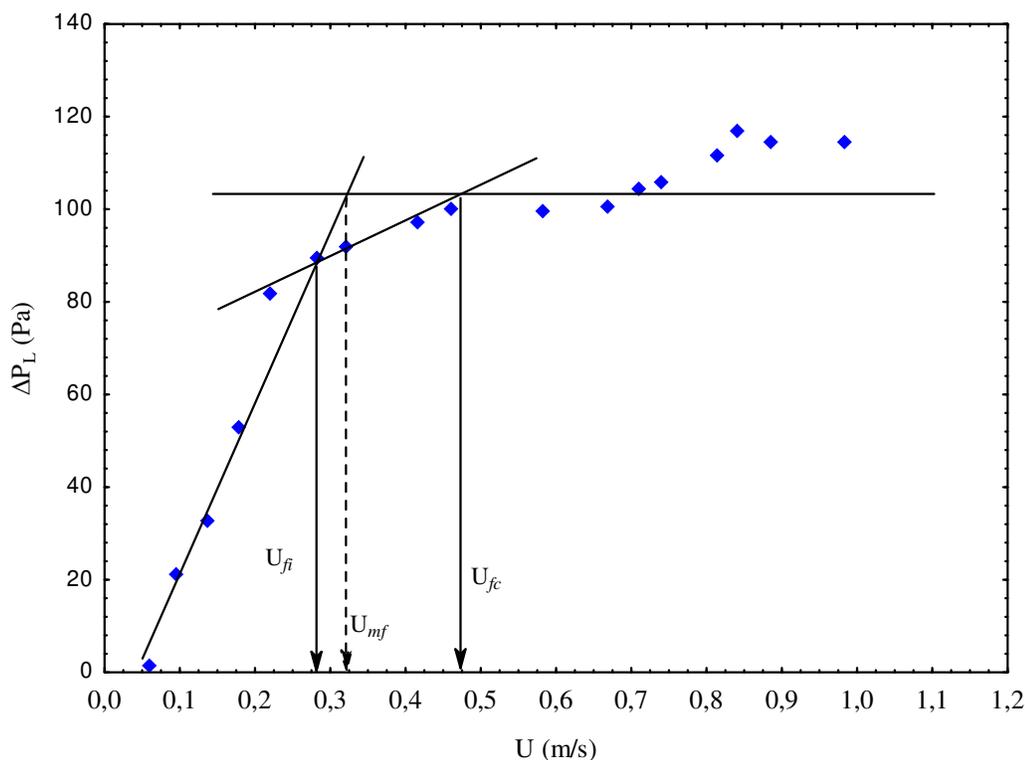


Figura 4.14. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 400g

O comportamento fluidodinâmico encontrado nas Figuras 4.14 e A6 (Apêndice A) pode ser explicado em virtude do leito de sólidos se tornar mais espesso, e em conseqüência o aumento da quantidade de sementes e palhas, pois a presença de misturas binárias e/ou uma grande distribuição de tamanho de partículas ocasiona segregação dos sólidos levando à concentração de partículas grandes na parte inferior do leito, enquanto as menores se concentram na parte superior. Estas duas regiões do leito são separadas por uma terceira e intermediária zona (domínio de transição), composto da mistura de partículas grandes e pequenas, cuja espessura diminui com a velocidade do gás.

Nas Figuras 4.14 e A6 (Apêndice A), são observados dois pontos de inflexão correspondentes à velocidade fluidização incipiente (U_{fi}) e a velocidade de fluidização completa (U_{fc}). Os valores encontrados experimentalmente para U_{fi} e U_{fc} foram 0,27 e 0,44 m/s, respectivamente. Não apresentando, entretanto diferenças significativas entre as cargas analisadas.

A Tabela 4.12 apresenta os resultados experimentais e obtidos através de correlações da literatura para a velocidade de mínima fluidização, com as 5 cargas estudadas, para as sementes de jambu, assim também como os respectivos desvios.

Tabela 4.12. Velocidade de mínima fluidização experimental e calculada por correlações

Carga (g)	U_{mf} Exp. (m/s)	Correlação para U_{mf} (m/s)				Desvio (%)			
		Equações				Equações			
		Wen e Yu (1966)	Babu <i>et al.</i> (1978)	Lucas <i>et al.</i> (1986)	Saxena e Vogel (1977)	Wen e Yu (1966)	Babu <i>et al.</i> (1978)	Lucas <i>et al.</i> (1986)	Saxena e Vogel (1977)
100	0,28	0,18	0,33	0,26	0,30	35,33	17,86	7,14	7,14
150	0,31	0,18	0,33	0,26	0,30	41,94	6,45	16,13	3,22
300	0,32	0,18	0,33	0,26	0,30	43,75	3,13	18,75	6,25
400	0,32	0,18	0,33	0,26	0,30	43,75	3,13	18,75	6,25
500	0,32	0,18	0,33	0,26	0,30	43,75	3,13	18,75	6,25

A análise da Tabela 4.12 mostra que a velocidade de mínima fluidização apresenta um valor médio de $0,31 \pm 0,02$ m/s, e que a correlação de Saxena e Vogel (1977) apresentou valores de U_{mf} com diferenças pouco significativas em relação aos valores obtidos experimentalmente, demonstrando que tal correlação descreve adequadamente o comportamento fluidodinâmico do leito fluidizado sob as condições de mínima fluidização, por apresentar desvios abaixo de 10% para todas as cargas de sementes analisadas.

A Figura 4.15 ilustra o comportamento das curvas de fluidodinâmicas (velocidade decrescente), obtidas no equipamento de leito fluidizado, para diferentes massas de sementes de jambu analisadas. Observa-se, a influência da carga de sólidos na queda de pressão do leito durante a operação de fluidização. Confirmando a teoria de fluidização, pois uma vez que o fluxo gasoso perde energia para vencer os atritos de escoamento, aumenta sua energia potencial e

realiza trabalho, com a expansão do leito de sólidos, e o resultado físico deste fenômeno é a perda de carga ou queda de pressão (Figura 4.15).

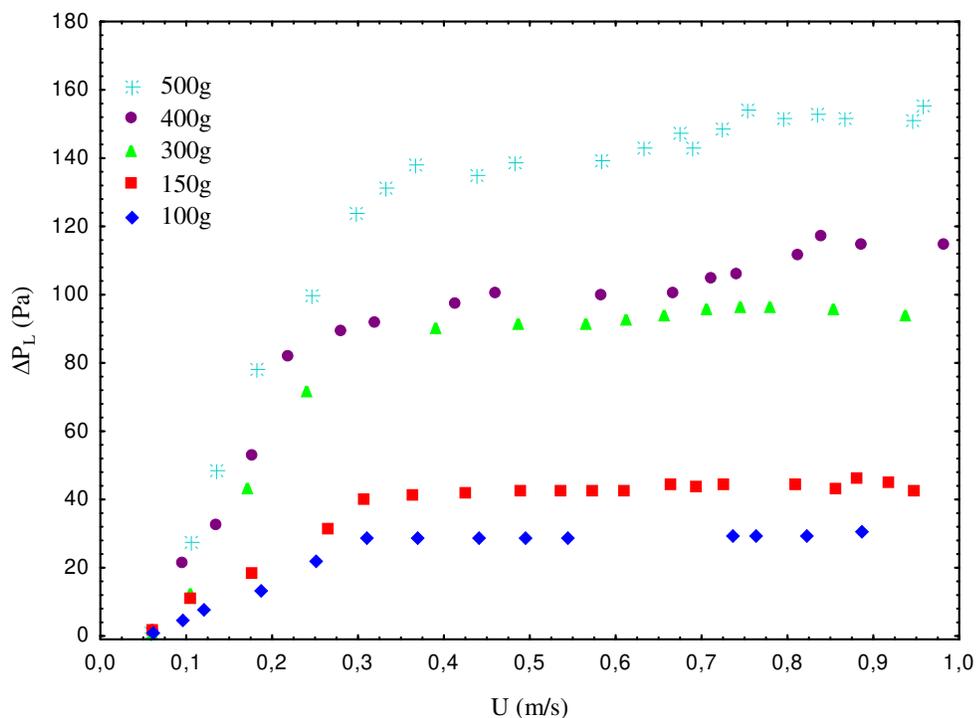


Figura 4.15. Influência da carga de sementes de jambu na velocidade de mínima fluidização

Na Tabela 4.13 estão sumarizados os valores obtidos para os parâmetros fluidodinâmicos no sistema em regime de leito fixo e fluidizado, como também os respectivos valores de velocidade e queda de pressão operacional (valores antes do sistema entrar no regime turbulento) e a expansão do leito de partículas para as diferentes cargas de sementes de jambu.

Tabela 4.13. Parâmetros fluidodinâmicos para as diferentes cargas de semente de jambu

Carga (g)	H_{fixo} (cm)	ϵ_{fixo} (adim.)	U_{mf} (m/s)	ϵ_{mf} (adim.)	ΔP_{mf} (Pa)	H_{mf} (cm)	$H_{máx}$ (cm)	U_{op} (m/s)	ΔP_{op} (Pa)	H_{fixo}/D_L	E (%)
100	2,0	0,78	0,28	0,82	25,43	3,0	6,5	0,92	33,58	0,13	100,0
150	3,0	0,78	0,31	0,81	39,61	3,5	7,0	0,90	45,67	0,19	79,48
300	6,4	0,79	0,32	0,83	85,04	7,5	14,0	0,95	95,91	0,40	68,67
400	8,5	0,79	0,32	0,82	91,68	9,4	16,0	0,90	116,92	0,53	64,95
500	11,3	0,80	0,32	0,82	129,02	12,6	22,0	0,96	155,02	0,71	48,65

O efeito das cargas de semente nos parâmetros fluidodinâmicos também pode ser observado na Tabela 4.13, onde verifica-se a pouca ou talvez desprezível influência sobre a velocidade e a porosidade de mínima fluidização, o que está de acordo com a teoria da fluidização. A porosidade do leito fixo e conseqüentemente do sistema fluidizado apresentam valores elevados, devido a baixa esfericidade das sementes de jambu ($\phi = 0,45$; Tabela 4.1), resultando uma maior fração de vazios no leito e por conseqüência maior porosidade. Esta característica observada é um fator positivo, pois facilita o contato entre as fases sólido-fluido e as taxas de transferência de calor e massa, favorecendo as operações de secagem e recobrimento.

A queda de pressão e a altura de mínima fluidização sofreram influência direta com a carga de sementes, o que era esperado, pois a queda de pressão é diretamente proporcional ao peso das partículas dividido pela área da seção transversal da coluna. Já o leito de sementes reduziu a percentagem de expansão em relação ao aumento na carga de sementes, resultados semelhantes foram obtidos por Silva (2000), no estudo da fluidodinâmica de celulose microcristalina em leito fluidizado.

A análise das Tabelas 4.13 e 4.14 indica a ocorrência de fluidização parcial e que a operação do sistema ocorre em leito raso, devido ao índice de fluidização (IF) e a relação H_{fixo}/D_L apresentarem valores menor que 1, sugerindo a ocorrência de desvios entre a velocidade de mínima fluidização obtida experimentalmente e as calculadas pelas equações da literatura (Geldart, 1986). Porém, experimentalmente observou-se visualmente um movimento intenso das partículas e sem formação de canais preferenciais durante todas as condições estudadas. A Tabela 4.12 sumariza e confirma os pequenos desvios obtidos para U_{mf} experimental quando comparados a correlação de Saxena e Vogel (1977).

Tabela 4.14. Índice de fluidização

Massa (g)	$\frac{W}{A}$ (Pa)	ΔP (Pa)	Índice de Fluidização $IF = \frac{\Delta P}{W/A}$
100	48,79	33,50	0,68
150	73,19	45,65	0,63
300	146,37	95,91	0,65
400	195,16	116,92	0,60
500	243,95	155,02	0,63

A Figura 4.16 ilustra uma curva típica de fluidização de sementes de jambu para a carga de 100 g demonstrando que mesmo trabalhando com uma carga de sólidos pequena (altura do leito baixa) o comportamento fluidodinâmico não sofre alteração. Diante dos fatos discutidos neste item e por fatores econômicos optou-se por realizar as corridas experimentais de recobrimento com carga de semente de 100 g.

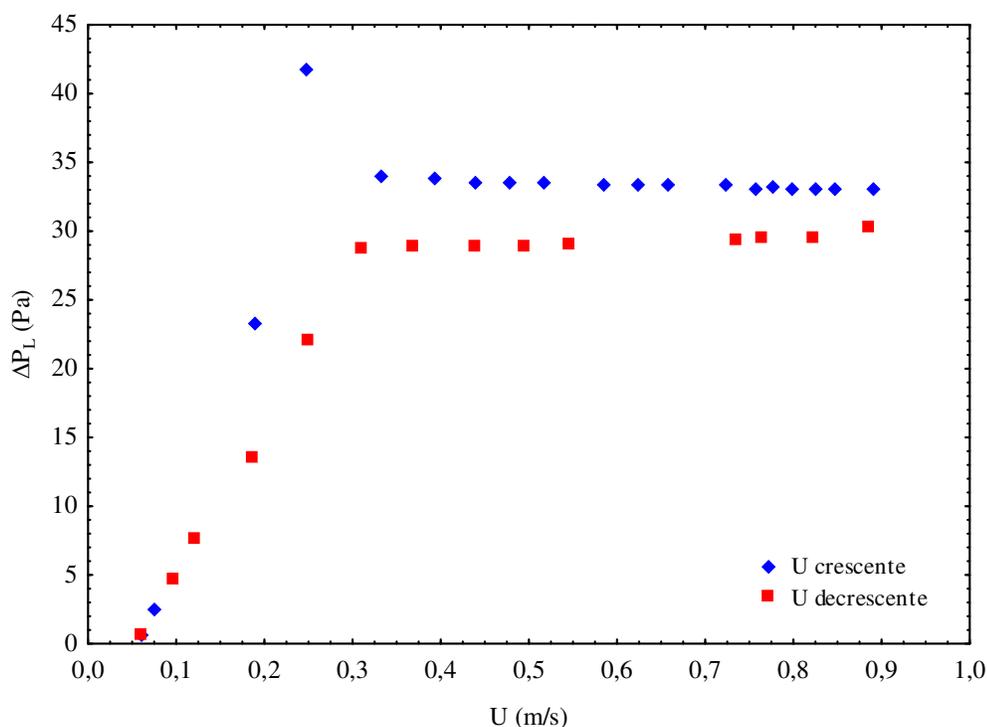


Figura 4.16. Comportamento fluidodinâmico de sementes de jambu para a carga de 100 g

As Figuras 4.17 e 4.18 ilustram os ajustes matemáticos para a obtenção dos parâmetros fluidodinâmicos H_{mf} e ε_{mf} , realizados entre os valores experimentais da velocidade do gás e as correspondentes altura e porosidade do leito de sólidos, respectivamente. Os dados experimentais foram adequadamente descritos por modelos polinomiais, apresentando coeficiente de correlação acima de 0,980 para todas as condições experimentais.

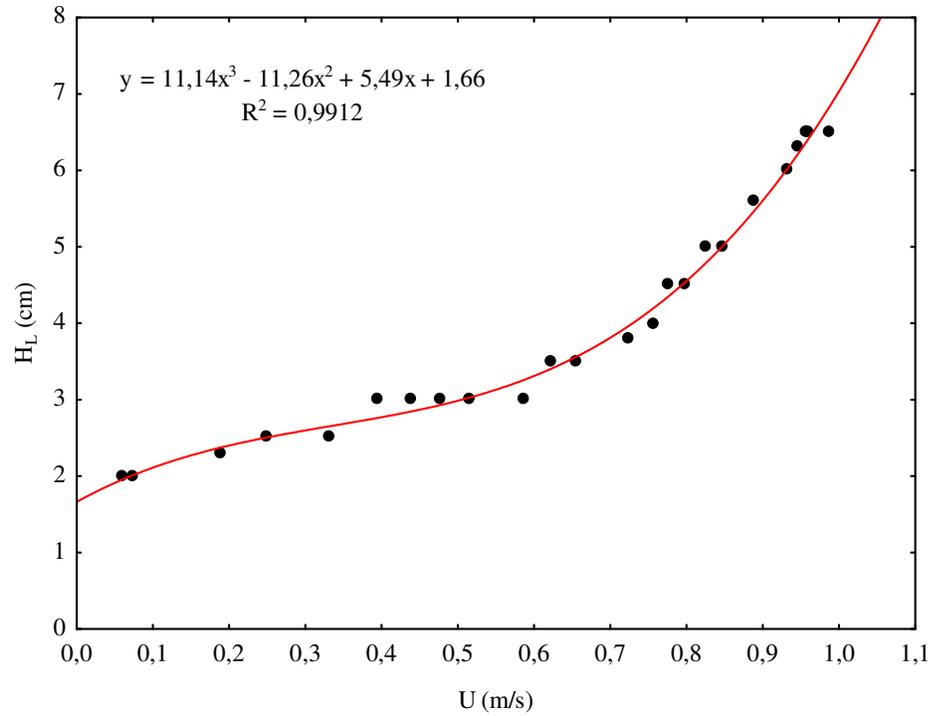


Figura 4.17. Altura do leito de sementes jambu em função da velocidade do gás para a carga de 100 g

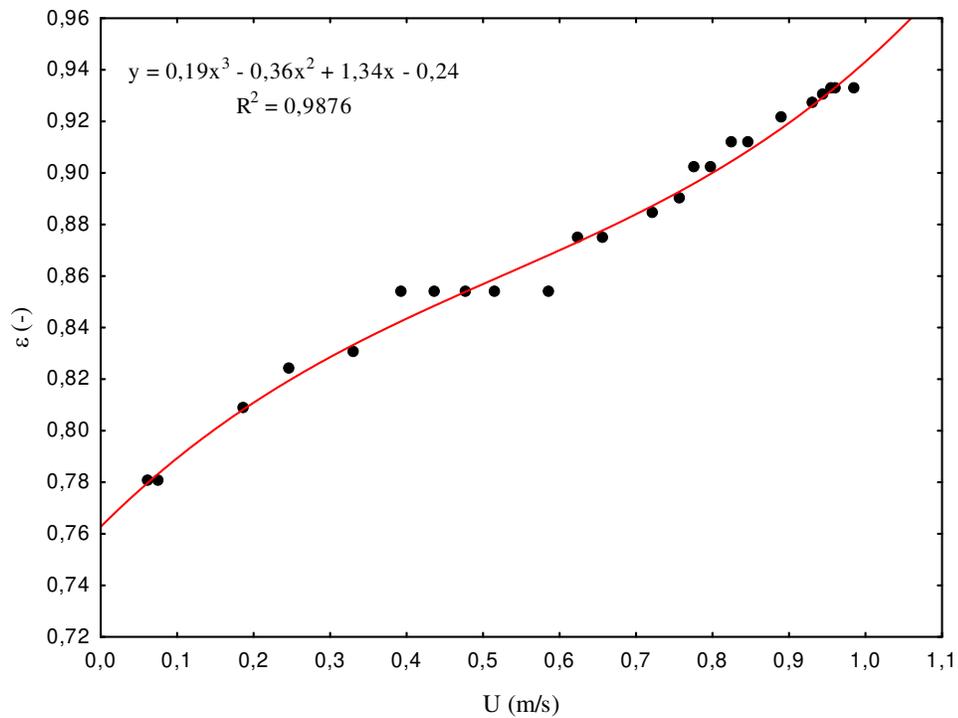


Figura 4.18. Porosidade do leito de sementes jambu em função da velocidade do gás para a carga de 100 g

Na Tabela 4.15 são apresentadas as equações polinomiais e os respectivos coeficientes de correlação para todas as cargas de sementes analisadas.

Tabela 4.15. Equações polinomiais para a estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos

Carga	Parâmetros	Equação Polinomial	R ²
100 g	H _L (cm)	$y = 1,66 + 5,49x - 11,26x^2 + 11,14x^3$	0,9912
	ε (-)	$y = - 0,24 + 1,34x - 0,36x^2 + 0,19x^3$	0,9876
150 g	H _L (cm)	$y = 2,92 - 0,03x + 6,86x^2 - 2,15x^3$	0,9932
	ε (-)	$y = 0,77 + 0,08x + 0,25x^2 - 0,19x^3$	0,9937
300 g	H _L (cm)	$y = 6,75 - 3,31x + 20,40x^2 - 8,35x^3$	0,9854
	ε (-)	$y = 0,79 + 0,07x + 0,18x^2 - 0,13x^3$	0,9880
400 g	H _L (cm)	$y = 9,02 - 6,26x + 25,89x^2 - 11,92x^3$	0,9814
	ε (-)	$y = 0,79 - 0,02x + 0,29x^2 - 0,17x^3$	0,9872
500 g	H _L (cm)	$y = 10,35 + 6,52x + 0,59x^2 + 3,57x^3$	0,9915
	ε (-)	$y = 0,79 + 0,12x - 0,01x^2 - 0,004x^3$	0,9882

Os valores da porosidade de mínima fluidização foram também calculados com a ajuda da correlação de Choy e Ray (1985), Equação 4.1, e comparados com os seus respectivos valores experimentais (Tabela 4.16). Um bom ajuste foi encontrado entre os valores calculados e os experimentais, pois segundo Kunii e Lenvespiel (1991) desvios relativos inferiores de 20% são considerados satisfatórios.

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \left[\frac{\mu^2}{\rho_f g (\rho_s - \rho_f) d_p^3} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (4.1)$$

Tabela 4.16. Porosidade de mínima fluidização experimental e estimada por correlação

Cargas (g)	ε _{mf} Exp. (adim.)	ε _{mf} Eq.4.1 (adim.)	Desvio (%)
100	0,82	0,68	17,07
150	0,81	0,68	16,05
300	0,83	0,68	18,07
400	0,82	0,68	17,07
500	0,82	0,68	17,07

4.5.2. Cálculo da velocidade terminal e identificação dos regimes de fluidização

A estimativa da velocidade terminal para as sementes de jambu foi realizada visando dar informações mais detalhadas a respeito dos parâmetros de interesse num processo de fluidização, como também para certificar que os processos de fluidização/recobrimento foram estudados dentro de limites estáveis ao processo.

A velocidade terminal foi estimada conforme descrito no item 2.4.4, ou seja, usando as representações gráficas das Equações 2.13 e 2.14 (Figura 2.11). Assim a partir dos dados de caracterização das partículas ($d_p = 7,72 \times 10^{-4}$ m, $\rho_s = 682,8$ kg/m³, $\phi_s = 0,45$) e dos valores de massa específica e viscosidade do gás ($\rho = 1,224$ kg/m³, $\mu = 2,4 \times 10^{-5}$ kg/m.s) obteve-se $d_p^* = 21,91$ e $u_t^* \approx 3$. Desta forma, com base na Equação 2.14 o valor da velocidade terminal para sementes de jambu foi estimado em 1,7 m/s. Este valor pode ser considerado bem razoável, pois observou-se experimentalmente que velocidades acima de 1,2 m/s provocavam movimento intenso no leito, com um transporte significativo de partículas e aumento na queda de pressão do leito.

Para certificar que as faixas operacionais utilizadas nos estudos dos processos de fluidização e recobrimento estariam dentro dos limites operacionais de fluidização borbulhante, estimou-se os regimes, segundo Kunii e Levenspiel (1991), com base na Equação 2.14 e da Figura 2.12.

A Tabela 4.17 sumariza os regimes de fluidização para cada valor de velocidade operacional. Os valores dos regimes de fluidização estimados foram para a velocidade de mínima fluidização e para as velocidades de fluidização do gás fixadas no planejamento fatorial de experimentos para avaliar a influência da fluidização na qualidade física e fisiológica das sementes de jambu, ou seja, as velocidades correspondentes aos níveis -1; 0 e +1 do planejamento.

Assim para cada $u_{operacional}$ obteve-se um correspondente valor para u_t^* a partir da Equação 2.14. O regime de fluidização foi estimado pela interseção u_t^* e d_p^* (Figura 2.12).

Tabela 4.17. Regimes de fluidização para as velocidades operacionais

$u_{operacional}$ (m/s)	u_t^* (-)	Regime de fluidização (Figura 4.26)
0,31	0,533	Velocidade de mínima fluidização
0,56	0,996	Leito fluidizado borbulhante
0,70	1,245	Leito fluidizado borbulhante
0,84	1,494	Leito fluidizado borbulhante

Observa-se na Figura 2.12 que as velocidades de fluidização determinadas a partir das curvas fluidodinâmicas obtidas com os dados experimentais coincidem exatamente na faixa compreendida à velocidade de mínima fluidização estimada, para as partículas do grupo B de Geldart (Figura 2.8). E que as demais velocidades operacionais (planejamento de experimentos) estão dentro da região compreendida ao leito fluidizado borbulhante.

4.6. INFLUÊNCIA DA FLUIDIZAÇÃO NA QUALIDADE FÍSICA E FISIOLÓGICA DAS SEMENTES DE JAMBU

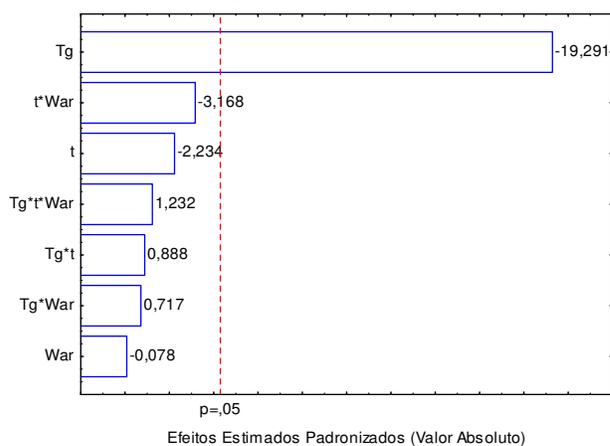
Na Tabela 4.18 estão representadas as variáveis originais e codificadas e seus respectivos níveis, com os valores das respostas, germinação (G, %), índice de velocidade de germinação (IVG) e conteúdo de umidade relativo (X_f/X_i , adim.), obtidos a partir da análise do processo de fluidização da semente de jambu sem recobrimento, conforme o planejamento estatístico proposto neste trabalho. Com base nos resultados obtidos da matriz de experimentos, realizou-se uma análise estatística com o auxílio do aplicativo *Statistica*® 7.0.

Tabela 4.18. Matriz de experimentos com os resultados experimentais para a análise da fluidização nas características físicas e fisiológicas das sementes de jambu

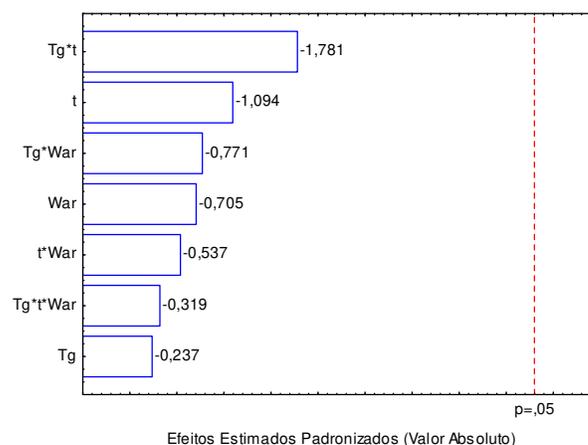
Corridas	Variáveis Codificadas			Variáveis Originais			Variáveis de Resposta		
	X ₁	X ₂	X ₃	Tg (°C)	t (h)	War (kg/min)	X _f /X _o (adim.)	G (%)	IVG
01	-1	-1	-1	40	3	0,78	0,808	94,75	43,98
02	+1	-1	-1	80	3	0,78	0,236	97,00	81,22
03	-1	+1	-1	40	9	0,78	0,785	95,25	45,87
04	+1	+1	-1	80	9	0,78	0,251	93,75	45,40
05	-1	-1	+1	40	3	1,16	0,846	94,25	42,14
06	+1	-1	+1	80	3	1,16	0,303	96,00	88,20
07	-1	+1	+1	40	9	1,16	0,648	95,00	45,37
08	+1	+1	+1	80	9	1,16	0,217	90,00	43,39
09	0	0	0	60	6	0,97	0,756	91,00	51,46
10	0	0	0	60	6	0,97	0,743	95,75	50,21
11	0	0	0	60	6	0,97	0,683	93,75	45,26

Analisando-se a triplicata do ponto central, obteve-se um coeficiente de variação de 5,35%, que segundo Gomes (1990), indica que os experimentos apresentam boa precisão, portanto possíveis de serem repetidos.

Os efeitos estimados para cada variável de resposta estão apresentados no Apêndice A (Tabela A3 a A5) e o comportamento qualitativo das variáveis isoladas e suas interações nas respostas analisadas podem ser visualizados nos gráficos de barras ou diagramas de Pareto, ilustrados na Figura 4.19, que representam os efeitos estimados padronizados (efeito/erro) que cada variável exerce na resposta considerada. A linha vertical que corta os efeitos é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula, devendo assim ser considerados, para a avaliação das respostas, apenas os efeitos localizados a direita desta reta.

A) Variável de resposta X_f/X_o 

B) Variável de resposta G



C) Variável de resposta IVG

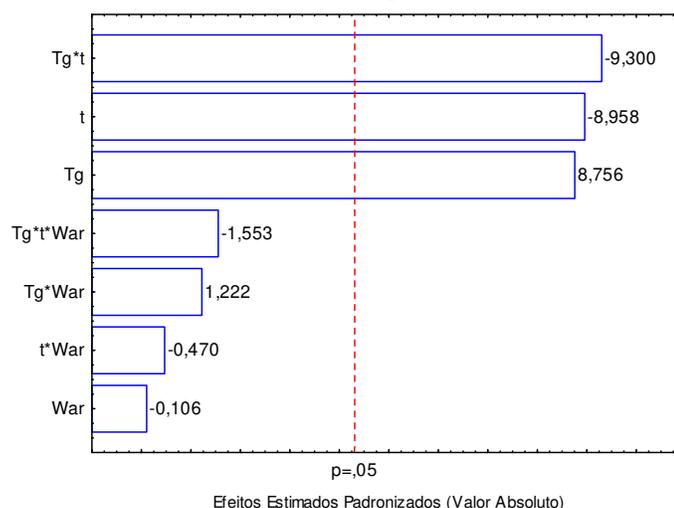


Figura 4.19. Diagrama de Pareto para avaliar a influência do processo de fluidização nas características físicas e fisiológicas da semente de jambu

Observa-se, a partir na análise da Figura 4.19A que apenas a variável isolada X_1 (Tg) é significativa para a resposta X_f/X_o para 95 % confiança ($p \leq 0,05$), demonstrando dessa forma que tal efeito deve ser considerado para a avaliação da resposta analisada, não constituindo-se

portanto em erros experimentais ou perturbações.

Demonstra também que o valor negativo obtido para a variável em questão indica que este parâmetro exerce influência diminuindo o conteúdo de umidade final das sementes de jambu sem recobrimento, quando passa do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1). Este resultado está em concordância com os fundamentos da literatura, no que diz respeito à eficiência de secagem, pois o processo de remoção de umidade em leito fluidizado é favorecido pelas altas taxas de transferência de calor e massa, conseqüentemente facilitando a retirada de umidade por processos difusivos ou por capilaridade, uma vez que a taxa de secagem é diretamente proporcional à temperatura em processos convectivos (Strumillo e Kudra, 1986).

A análise da Tabela A4 (Apêndice A) e da Figura 4.19.B demonstram que as variáveis de processo (T_g , t e War), isoladas e combinadas, não apresentam influência estatística, dentro dos limites de valores estudados, para a variável de resposta germinação (G), pois os valores obtidos para os efeitos estimados são pequenos ou mesmo muito próximos dos seus respectivos desvios padrões e os efeitos padronizados estão à esquerda da reta vertical indicativa de região de aceitação da hipótese nula. Indicando assim, que os valores estimados para estes efeitos constituem-se apenas ruído ou erros aleatórios e que este resultado é satisfatório para o processo de recobrimento, pois determina que as sementes de jambu podem ser submetidas à fluidização por até 9 h com temperaturas variando de 40 a 80°C e que a capacidade germinativa das mesmas é preservada possibilitando o desenvolvimento das plântulas.

Em relação à resposta índice de velocidade de germinação (IVG), Figura 4.19.C, observa-se que as variáveis $X_1(T_g)$ e $X_2(t)$ são as variáveis individuais que apresentam efeitos mais significativos, conforme o valor absoluto de seus efeitos. Quanto ao sinal negativo em X_2 é uma indicação de redução no valor da resposta, quando essa variável muda do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1), o que é indesejável e pode estar associado ao número e intensidade dos choques (partícula-partícula e partícula-parede do leito) que as sementes foram submetidas quando em movimento aleatório dentro do leito. Já o efeito contrário observado pela mudança de nível da variável X_1 (T_g), indica que a resposta IVG apresentou um resultado favorável à elevação de nível deste parâmetro e que a maximização desta resposta é alcançada no nível mais alto (+1) do fator T_g .

Vale ressaltar que os efeitos das variáveis de entrada sobre as respostas devem ser analisados como um todo, pois pertencem a uma superfície, e essas variações de sinais, como por exemplo, em $X_1(T_g)$, $X_2(t)$ e $X_1X_2(T_g.t)$ denotam isso, podendo corresponder a máximos e/ou

mínimos. Somente com a análise canônica e/ou a utilização de técnicas de otimização estatísticas seriam eliminados esses efeitos lineares ou de curvatura, tornando possível a análise individual do efeito dessas variáveis.

Entretanto, a análise do diagrama de pareto (Figura 4.19C) para a combinação binária dos parâmetros Tg e t (X_1X_2) indica que a interação destes fatores minimiza a resposta IVG, que associado aos resultados dos testes preliminares discutidos no item 3.2.2, foi levada em consideração ao estabelecer os valores destes parâmetros no planejamento fatorial para o processo de recobrimento das sementes de jambu.

Todavia, os efeitos discutidos acima não podem ser interpretados somente com base nas estimativas dos efeitos e/ou nos diagramas de pareto, já que o erro padrão é calculado com apenas 2 graus de liberdade, tornando esta avaliação pouco confiável, havendo, portanto a necessidade da confirmação desta análise com base em mais um fator estatístico, Pr (probabilidade), disponibilizado através da análise de variância (ANOVA). Assim, a partir da análise de variância, são propostos modelos matemáticos e avaliada sua adequabilidade para descrever cada variável de resposta estatisticamente influenciada pelas variáveis de processo.

4.6.1. Análise da variável de resposta X_f/X_o

A análise da ANOVA (Tabela 4.19), para a resposta X_f/X_o , confirma a influência da variável individual X_1 (Tg), pois apresenta menor probabilidade de estar dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta), evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade.

Tabela 4.19. Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta X_f/X_o

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X_1 : Tg	0,5643	1	0,5643	372,13	0,0027
X_2 : t	0,0076	1	0,0076	4,99	0,1551
X_3 : War	0,00001	1	0,00001	0,01	0,9449
$X_1 X_2$	0,0012	1	0,0012	0,79	0,4681
$X_1 X_3$	0,0008	1	0,0008	0,51	0,5479
$X_2 X_3$	0,0152	1	0,0152	10,03	0,0869
$X_1X_2 X_3$	0,0023	1	0,0023	1,52	0,3432
Falta de ajuste	0,0044	1	0,0044	2,93	0,2292
Erro Puro	0,0030	2	0,0015	-	-
Total SS	0,6716	10	-	-	-

$$R^2 = 0,9889$$

Valente *et al.* (2009) confirmaram a partir do estudo de secagem em leito fluidizado com sementes de *Linum Usutatisimum* que o parâmetro temperatura influencia favoravelmente à remoção de umidade e afeta negativamente o rendimento do óleo extraído das sementes.

Resultados semelhantes foram obtidos por Jaiboon *et al.* (2009) que constataram que a técnica em leito fluidizado pode ser aplicada para secar arroz, porém o aumento da temperatura favorece a secagem, mas ocasiona pequenas perdas no rendimento de arroz inteiro e na qualidade do produto obtido quando comparados com a referência.

Com base na variável mais influente observada na análise estatística realizada anteriormente, é proposto um modelo estatístico para a variável de resposta X_f/X_o , descrito pela Equação 4.2, em função da variável codificada X_1 .

$$X_f/X_o = 0,504 - 0,253X_1 \quad (4.2)$$

onde a variável codificada está relacionada à variável original, conforme a Equação 4.3:

$$X_1 = \frac{T - 60}{20} \quad (4.3)$$

O modelo descrito pela Equação 4.2 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9889$ ou 98,89 % (Tabela 4.19), a qual representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão, pode ser considerado muito bom. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta, é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise de variância (Tabela 4.19). Este teste consiste numa medida da falha que o modelo pode apresentar ao predizer a resposta, com base nos dados experimentais.

Dessa forma, verifica-se que para o modelo linear proposto (Equação 4.2) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{0,5; 1; 2} = 2,93$) é menor do que o valor de F_{tabelado} ($F_{0,5; 1; 2} = 18,51$), para 95 % de confiança. Devido aos parâmetros estatísticos avaliados (R^2 e o teste F), pode-se afirmar que o modelo proposto prediz satisfatoriamente as variações de umidade (X_f/X_o) das sementes de jambu sujeitas a fluidização.

Na Figura 4.20 ilustra a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente e é possível observar uma aglomeração próxima da reta, indicando o bom ajuste ao modelo proposto. O gráfico de resíduos descrito na Figura A7

(Apêndice A) mostra uma aleatoriedade, confirmando que não houve formação de tendência na distribuição dos valores preditos pelo modelo; e com isto, pode-se afirmar que os resíduos não apresentam comportamento sistemático tornando o modelo adequado para descrever a resposta X_f/X_o .

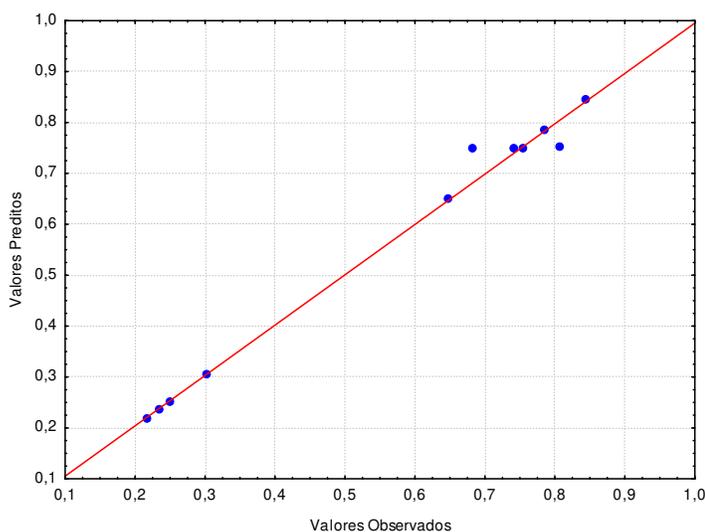


Figura 4.20. Valores preditos e observados para a variável de resposta X_f/X_o

4.6.2. Análise da variável de resposta G

Uma análise estatística, com base na análise de variância (Tabela 4.20), foi realizada visando confirmar os efeitos observados para variáveis individuais e suas interações na resposta germinação (Figura 4.19B).

A análise de ANOVA apresentada na Tabela 4.20, para a variável de resposta germinação (G), confirma que os efeitos das variáveis estudadas não foram significativos ao processo, pois demonstra grande probabilidade de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula, região na qual os fatores não apresentam significância estatística para a resposta, considerando-se uma confiança de 95 % ($p=0,05$).

Os resultados obtidos para as sementes de jambu sugerem, entretanto, que dentro de outros limites operacionais a interação temperatura do ar de fluidização e tempo de operação (Tg.t) podem influenciar negativamente nas características fisiológicas das sementes de jambu.

Tabela 4.20. Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta G

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁ : Tg	0,320	1	0,320	0,056	0,834
X ₂ : t	6,808	1	6,808	1,197	0,388
X ₃ : War	2,824	1	2,824	0,496	0,554
X ₁ X ₂	18,043	1	18,043	3,172	0,217
X ₁ X ₃	3,378	1	3,378	0,594	0,521
X ₂ X ₃	1,643	1	1,643	0,289	0,645
X ₁ X ₂ X ₃	0,582	1	0,582	0,102	0,779
Falta de ajuste	1,265	1	1,265	0,222	0,684
Erro Puro	11,375	2	5,687	-	-
Total SS	43,807	10	-	-	-

$$R^2 = 0,71145$$

Almeida e Rocha (2002) mostraram a partir dos ensaios realizados, a 25 °C e 1 h, em leiteo fluidizado e jorro que as sementes de brócolis podem ser submetidas a processos em leitos móveis sem causar danos (fissuras e quebra) nas estruturas das sementes, preservando sua capacidade de germinação, possibilitando a normal emergência e o desenvolvimento destas sementes.

Costa (2003) submeteu as sementes de brócolis a condições mais severas de processamento, temperatura variando de 40 a 70 °C, tempo de processo 1,5 a 3 h e W_g/W_{jm} 2 a 3, constatando que as sementes mesmo depois de processadas em condições desfavoráveis apresentaram pequena variação na percentagem de germinação, 93,63 % para 84,25 %, demonstrando assim forte resistência, mantendo-se em um nível de qualidade aceitável (o padrão nacional mínimo de germinação é de 70 %).

4.6.3. Análise da variável de resposta IVG

A análise da ANOVA (Tabela 4.21), com base no parâmetro estatístico, Pr (probabilidade) e para uma confiança de 95 % ($p=0,05$), confirma que as variáveis independentes X₁(Tg), X₂(t) e a combinação binária X₁X₂ (Tg.t) são os fatores que apresentam menor probabilidade de estar dentro do limite de aceitação da hipótese nula, região na qual os fatores não apresentam significância estatística para a resposta, evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade.

Tabela 4.21. Análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta IVG

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste F	Probabilidade (Pr)
X ₁ : Tg	824,244	1	824,244	76,67	0,0128
X ₂ : t	862,796	1	862,795	80,25	0,0122
X ₃ : War	0,120	1	0,120	0,011	0,2543
X ₁ X ₂	929,946	1	929,946	86,49	0,0114
X ₁ X ₃	16,046	1	16,046	1,49	0,3463
X ₂ X ₃	2,373	1	2,373	0,22	0,6847
X ₁ X ₂ X ₃	25,916	1	25,916	2,41	0,2607
Falta de ajuste	16,861	1	16,861	1,57	0,3370
Erro Puro	21,502	2	10,751	-	-
Total SS	2563,915	10	-	-	-

$$R^2 = 0,9850$$

Um modelo estatístico foi proposto para a variável IVG, com base nas variáveis estatisticamente significativas. Sendo descrita por polinômio de primeiro grau (Equação 4.4), em função das variáveis codificadas com significância para o ajuste proposto.

$$IVG = 54,900 + 9,661X_1 - 9,884X_2 - 10,282X_1X_2 \quad (4.4)$$

onde as variáveis codificadas estão relacionadas à original, conforme as Equações 4.3 e 4.5:

$$X_2 = \frac{t - 6}{3} \quad (4.5)$$

O modelo descrito para a variável IVG (Equação 4.4) representa adequadamente os dados experimentais na região estudada neste trabalho, pois os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a adequabilidade do ajuste matemático podem ser considerados satisfatórios, em se tratando de produto natural, cujas variáveis são de difícil controle e avaliação.

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto (Equação 4.4) não há evidência de falta de ajuste, pois o valor do $F_{\text{calculado}}$ ($F_{0,5; 1; 2} = 1,57$) é menor do que o valor de F_{tabelado} ($F_{0,5; 1; 2} = 18,51$), para 95 % de confiança e o valor encontrado para o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9850$, reforça que o modelo proposto prediz o comportamento da resposta IVG na fluidização da semente de jambu.

Da comparação entre os valores experimentais para IVG e os estimados pelo modelo, indicados na Figura 4.21, observa-se uma boa aglomeração próxima a reta representativa entre os valores observados e os preditos, indicando um ajuste satisfatório. Entretanto, a maioria dos resultados está com atribuições entre 40 a 55, e os pontos distantes do conjunto representariam os

ensaios experimentais nos quais as variáveis influentes ao modelo, temperatura do ar de fluidização e tempo de operação estão na condição máxima (+1) e mínima (-1), respectivamente, o que poderia favorecer a maximização do parâmetro de interesse IVG.

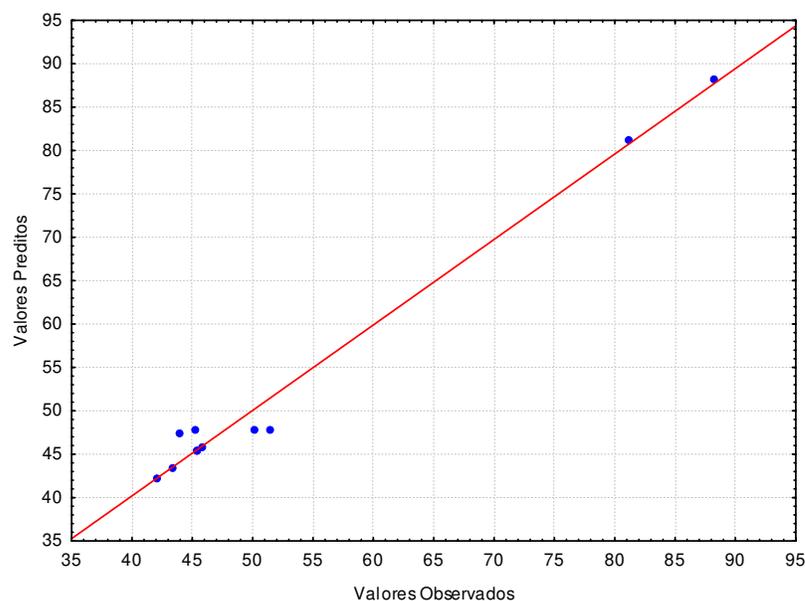


Figura 4.21. Valores preditos e observados para a variável de resposta IVG

Já a Figura A8 (Apêndice A) representa os resíduos deixados pelo modelo proposto e indicar uma ausência destes resíduos na maioria dos pontos experimentais. Embora alguns resíduos possam ser visualizados os mesmos não são considerados tendenciosos, pois estão distribuídos ao redor ± 4 , valor que pode ser aceito para este tipo de processo onde se trabalha com produtos naturais e a variável de resposta estudada depende de condições climáticas (temperatura e umidade) e de fatores intrínsecos da matéria prima.

Resultados semelhantes quanto a preservação das estruturas das sementes mesmo após terem sido submetidas ao processo de fluidização foram obtidos por Santana (2008) e Almeida e Rocha (2002).

Almeida e Rocha (2002) afirmam que mesmo submetendo sementes de brócolis a movimentos cíclicos em decorrência do jorro suas características físicas e fisiológicas foram preservadas.

Enquanto Santana (2008), a partir da análise do processo de fluidização das sementes de linhaça, afirma que a percentagem de quebra (friabilidade) é influenciada diretamente pela variação da temperatura de 35 para 65 °C e que a interação temperatura do ar e tempo de fluidização afetam negativamente a germinação e o vigor das sementes de linhaça.

Medeiros *et al.* (2005) também observaram mudanças nas propriedades físicas e no comportamento fluidodinâmico dos grãos de feijão submetidos a secagem em leito de jorro, tendo a percentagem de quebra dos grãos de feijão maximizada a partir de 40min de operação.

Diante dos resultados obtidos deve-se levar em consideração que não são apenas os parâmetros relacionados ao movimento intenso do processo fluidização/jorro que podem influenciar negativamente nas propriedades fisiológicas das sementes, mas também os fatores ligados ao processo de secagem, pois como Bovi, Martins e Spiering (2004) observaram, a secagem progressiva das sementes de pupunha afeta não somente a percentagem de germinação como também o vigor, danificando as membranas celulares, tornando a germinação mais lenta e diminuindo o crescimento das estruturas das plântulas.

Portanto, é preciso considerar estas tendências durante o processo de recobrimento/granulação de sementes, pois tais processos podem requerer longos períodos de fluidização/jorro, altas vazões de ar e uma ampla faixa de temperatura para obter produtos de forma e/ou tamanhos desejados.

4.7. ANÁLISE DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO

Na Tabela 4.22 estão representadas as variáveis originais e codificadas, seus respectivos níveis e os valores das respostas obtidas para a análise do processo de recobrimento da semente de jambu em leito fluidizado, conforme o planejamento estatístico adotado neste trabalho. A matriz de experimentos consta de 4 corridas iniciais do projeto fatorial e 2 replicatas no ponto central, totalizando 6 ensaios experimentais.

Tabela 4.22. Matriz de experimentos e resultados das variáveis de resposta para o processo de recobrimento

Corridas	Variáveis codificadas		Variáveis originais		Variáveis de resposta					
	X ₁	X ₂	Ws (mL/min)	War (kg/min)	η (%)	φ (%)	P _E (%)	P _{AL} (%)	G (%)	IVG
01	-1	-1	5	0,89	35,77	22,15	57,96	6,09	97,25	43,56
02	+1	-1	7	0,89	48,49	27,77	44,82	6,67	74,25	45,40
03	-1	+1	5	1,34	21,39	13,09	69,33	9,25	93,25	42,10
04	+1	+1	7	1,34	39,62	25,21	52,23	8,15	66,75	43,02
05	0	0	6	1,11	37,57	24,46	49,81	12,60	87,00	43,52
06	0	0	6	1,11	37,77	23,52	48,55	13,54	86,00	42,80

Com os resultados obtidos após a execução dos experimentos, realizou-se uma análise estatística, com o auxílio do aplicativo *Statistica*® 7.0, a partir da qual se avaliou a influência dos fatores e suas combinações no recobrimento de sementes de jambu.

Para identificar quais variáveis independentes exercem mais influência nas respostas consideradas foram avaliados quantitativamente os efeitos estimados e os respectivos desvios padrões, que podem ser representados pelos gráficos de barras ou diagramas de Pareto, visualizados na Figura 4.22.

Com base nas Figuras 4.22D e 4.22F observa-se que as variáveis independentes (Ws e War) e sua combinação (Ws.War) não exercem influência estatisticamente significativa nas respostas perdas por aderência as paredes do leito (P_{AL}) e índice de velocidade de germinação (IVG), pois seus efeitos estão localizados a esquerda da linha vertical representativa da região de hipótese nula.

Para as respostas eficiência de recobrimento (η) e crescimento da partícula (ϕ), verifica-se comportamento semelhante e fortemente influenciado pelas variáveis isoladas Ws e War (Figuras 4.22A e 4.22B). A interação desses parâmetros favoreceu de forma menos significativa as variáveis de resposta em questão. Assim, a tendência ilustrada nas Figuras 4.22A e 4.22B sugere que a maximização da eficiência do processo e crescimento das partículas deve ser alcançada deslocando Ws para o nível mais alto do planejamento fatorial.

Em relação à resposta germinação (G) das sementes recobertas, Figura 4.22E, observa-se um efeito negativo com a mudança do nível menor (0,89 kg/mim) para o maior (1,34 kg/mim) da variável Ws e nenhum efeito significativo de War e Ws.War. Este comportamento sugere ser a camada aderida à superfície da partícula o fator preponderante para a redução da capacidade de germinação das sementes, que por sua vez é favorecida pela vazão de suspensão (ver Figura 4.22B), pois ao realizar os experimentos de fluidização, com as sementes sem recobrimento, constatou-se que a germinação não é influenciada pelos parâmetros temperatura, tempo e vazão do ar de fluidização (item 4.6.2 – Tabela 4.20), nas condições estabelecidas neste trabalho.

Entretanto, verificou-se também que os materiais presentes na composição da suspensão de recobrimento não causaram fitotoxicidade às sementes, apenas retardaram a emergência das plântulas. Mas iniciadas a emergência ou a protusão da radícula, não se notou qualquer diferença de comportamento das plântulas em relação às obtidas com sementes *in natura*.

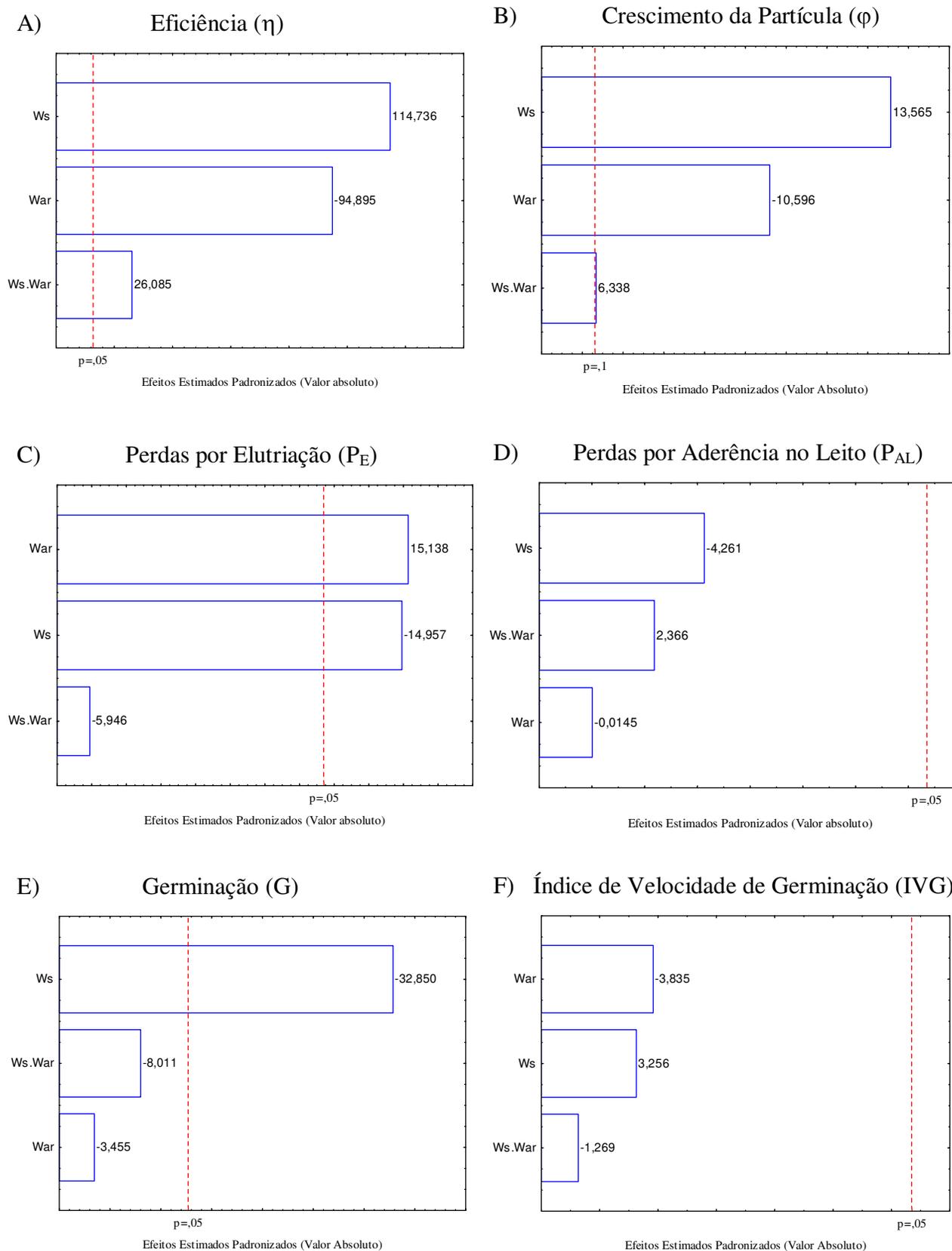


Figura 4.22. Diagrama de Pareto para avaliar a influência do processo de recobrimento nas sementes de jambu

Já as perdas de material por elutriação (P_E), Figura 4.22C, aumentaram significativamente com a vazão do ar de fluidização e minimizaram com a vazão de suspensão de recobrimento, e a combinação destes dois fatores ($W_s.War$) não contribuiu de forma significativa para P_E .

Quanto à magnitude das perdas de material, principalmente por elutriação (P_E), durante o processo de recobrimento (Tabela 4.23), são elevadas, alcançando valores de até 69 %. A análise da Figuras 4.22C sugere ser a variável vazão do ar de fluidização (War) o parâmetro que favorece a perda de sólidos por elutriação quando esta variável de entrada passa do nível mais baixo (-1) para o nível mais alto (+1), e concomitantemente reduz a eficiência do processo e o crescimento da partícula.

Os valores obtidos para perdas por elutriação e aderência no leito durante o processo de recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado estão relativamente superiores aos alcançados por Costa (2003) durante a peletização de sementes de brócolos em leito de jorro, que alcançou perdas por elutriação e aderência no leito de até 40 % e 20 %, respectivamente. Os resultados obtidos para as perdas, no recobrimento de sementes de jambu, eram até certa forma esperados uma vez que o estabelecimento das condições adequadas para a vazão do ar de fluidização era de difícil controle, pois o sistema a ser recoberto apresentava uma porção significativa (9 %) de material inerte (palhas) que durante o processo eram, em grande parte, arrastadas para fora do leito e coletadas pelo ciclone levando consigo sólidos da suspensão de recobrimento que poderiam ter sido aderidas a sua superfície.

Alem disso, estes diferentes valores para as perdas por elutriação, quando comparados aos obtidos por Costa (2003), deve-se também ao fato que as sementes de jambu apresentam características físicas, como diâmetro médio e esfericidade, bastante distintas, cerca da metade dos valores determinados para as sementes de brócolos, e que associado, ao tipo de contato gás-sólido (fluidizado e jorro) utilizado para os processos de recobrimento destas sementes favoreceu o aumento deste parâmetro indesejado.

As Figuras 4.23 e 4.24 ilustram as mudanças nas características da superfície das sementes de jambu antes e após o processo de recobrimento, respectivamente. Demonstrando assim, que a técnica de recobrimento em leito fluidizado proporcionou um revestimento uniforme para as sementes de jambu, porém mantendo o formato de um elipsóide triaxial.

Observou-se também que o processo de recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado foi eficiente ao revestir a superfície das partículas, de forma individual e sem formação de aglomerados, minimizando assim os problemas existentes com a semeadura de várias

sementes para se obter uma única planta sadia. Vale ressaltar também que os poucos blocos sementes-suspensão formados durante o processo de recobrimento de sementes de jambu apresentaram fraca ligação entre si, podendo ser considerados como agregados e não aglomerados, podendo inclusive ser desfeitos sob leve atrição.



Figura 4.23. Sementes de jambu sem recobrimento



Figura 4.24. Sementes recobertas na condição da corrida 2 ($W_s = 7\text{mL/min}$ e $W_{ar} = 0,89\text{ kg/s}$)

Em seguida, a partir dos parâmetros estatísticos estimados com base na ANOVA, são avaliados modelos matemáticos para descrever as variáveis de resposta estatisticamente influenciada pelas variáveis do processo.

4.7.1. Modelo para a eficiência de recobrimento (η)

Com a análise do parâmetro estatístico, P (probabilidade) e do coeficiente de determinação obtido de 0,9934, para a confiança de 95 %, confirma-se a influência das variáveis isoladas X_1 (W_s) e X_2 (W_{ar}) e da combinação binária X_1X_2 ($W_s.W_{ar}$), para a resposta η , pois são efeitos que apresentam menor probabilidade de estarem dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta, evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade (Tabela 4.23).

Tabela 4.23. Análise de variância para a variável de resposta eficiência do processo (η)

Efeitos	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	Valor -p
X ₁ : (Ws)	263,289	1	263,289	13164,47	0,0055
X ₂ : (War)	180,103	1	80,103	9005,15	0,0067
X ₁ .X ₂ (Ws.War)	13,608	1	13,608	680,41	0,0244
Falta de ajuste	2,511	1	2,511	125,55	0,0566
Erro Puro	0,020	1	0,200	-	-
Resíduos	0,879	2	0,039	-	-
Total (Correlação)	384,665	5	-	-	-

A partir das variáveis mais influentes observadas na análise da ANOVA, é proposto um modelo estatístico para a variável de resposta η , descrito Equação 4.6, em função das variáveis estatisticamente significativas para a resposta analisada.

$$\eta (\%) = 36,645 + 7,416X_1 - 6,134X_2 + 1,692X_1.X_2 \quad (4.6)$$

onde as variáveis codificadas estão relacionadas às variáveis originais, conforme as Equações 4.7 e 4.8 :

$$X_1 = W_s - 6 \quad (4.7)$$

$$X_2 = \frac{W_{ar} - 1,34}{0,225} \quad (4.8)$$

O modelo descrito pela Equação 4.6 representa satisfatoriamente os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o valor da estatística $R^2 = 0,9934$ ou 99,34 %, a qual representa a proporção de variabilidade em torno da média que é explicada pela equação de regressão, pode ser considerado muito bom. Outro fator que confirma o bom ajuste obtido para esta resposta, é o teste de falta de ajuste (teste F), indicado na tabela de análise de variância (Tabela 4.23). Este teste consiste numa medida da falha que o modelo pode apresentar ao prever a resposta, com base nos dados experimentais.

Dessa forma, verifica-se que para o modelo proposto não há evidência de falta de ajuste, já que o valor de F calculado ($F_{0,05;1;1} = 125,55$) é menor do que o valor de F crítico ($F_{0,05;1;1} = 161,40$), para 95 % de confiança. Podendo-se assim afirmar que o modelo proposto é adequado para a descrição do processo e que prediz adequadamente a eficiência de recobrimento das sementes de jambu em leito móvel, em função das variáveis estatisticamente significativas. O erro experimental foi de 0,19; equivalente a 0,54 % em torno da média dos valores observados.

Da comparação entre os valores experimentais para a eficiência (η) e os estimados pelo modelo, indicados na Figura 4.25, observa-se uma aglomeração próxima à reta representativa indicando que o modelo matemático descreve os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

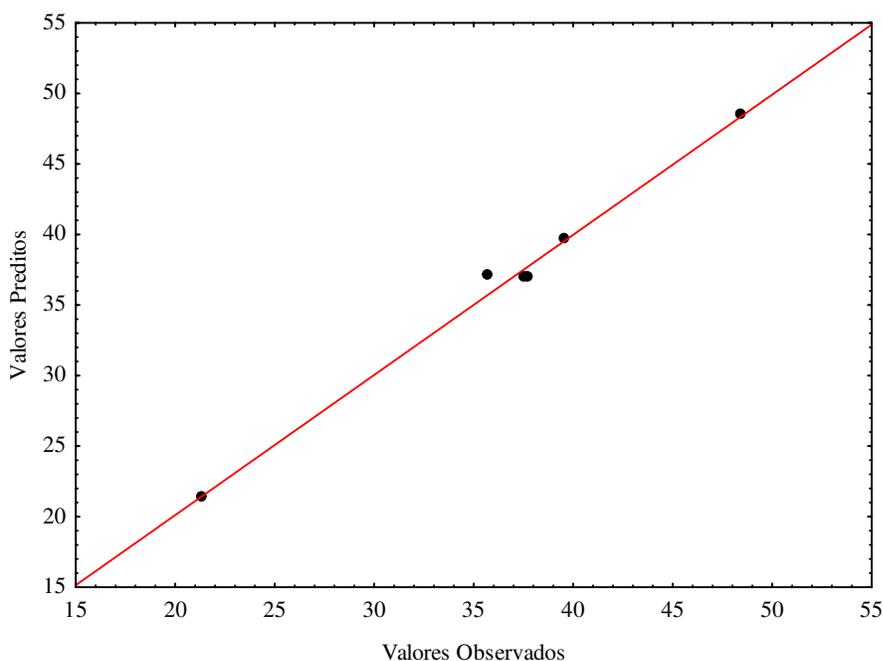


Figura 4.25. Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta η

4.7.2. Modelo para o crescimento das partículas (φ)

Na Tabela 4.24 é apresentada a análise de variância, para a variável de resposta crescimento da partícula (φ), e demonstra a probabilidade que cada efeito possui de ser considerado estatisticamente significativo, ou seja, de estar fora da região de aceitação de hipótese nula, situação na qual os efeitos não são considerados apenas ruído ou erros aleatórios e sim efeitos significativos. De acordo com a coluna de probabilidade (P) estimada a partir da ANOVA (Tabela 4.28), para a variável de resposta φ , os dois fatores isolados (Ws e War) e sua interação (Ws.War) apresentaram efeito significativo para variáveis analisadas, não havendo também falta de ajuste, pois o valor calculado da estatística F ($F_{0,05;1;1} = 5,43$) é menor do que o valor de F tabelado ($F_{0,05;1;1} = 161,40$), para 90 % de confiança.

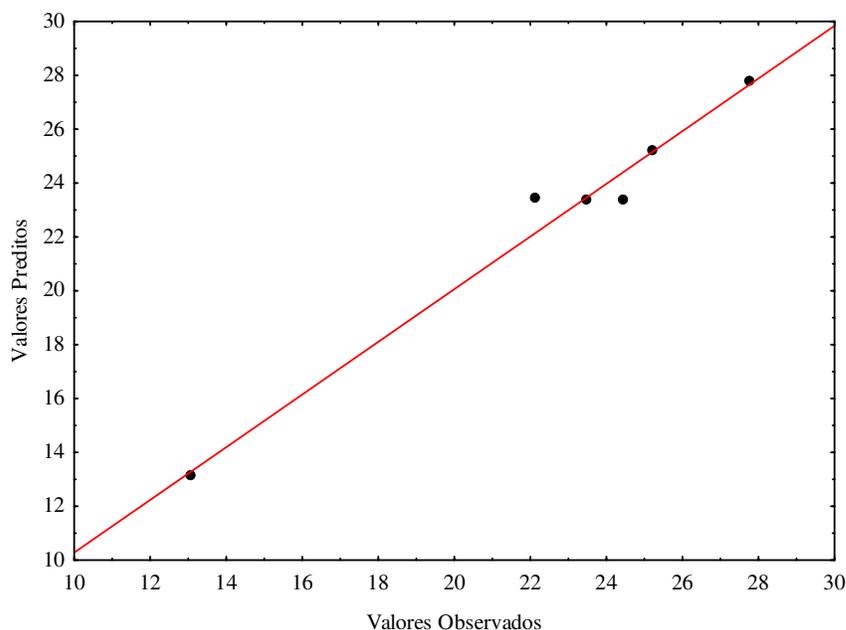
Tabela 4.24. Análise de variância para a variável de resposta crescimento da partícula (φ)

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calculado}	Valor -p
X ₁	81,292	1	81,292	184,002	0,0468
X ₂	49,607	1	49,607	112,283	0,0599
X ₁ X ₂	17,750	1	17,750	40,177	0,0996
Falta de ajuste	2,400	1	2,401	5,434	0,2580
Erro Puro	0,442	1	0,442	-	-
Resíduos	2,842	2	1,421	-	-
Total (Correlação)	128,429	5	-	-	-

O modelo estatístico proposto para a variável φ , descrito por um polinômio de primeiro grau com interação (Equação 4.9), apresentou um coeficiente de determinação de 0,9779 e foi gerado considerando todas as variáveis de entradas significativas. O erro experimental foi de 1,19; equivalente a 5,24 % em torno da média dos valores observados.

$$\varphi(\%) = 22,375 + 4,121X_1 - 3,219X_2 + 1,933X_1 \cdot X_2 \quad (4.9)$$

Na Figura 4.26 tem-se a comparação entre os valores experimentais para o crescimento das partículas durante o recobrimento em leito fluidizado e os estimados pelo modelo (Equação 4.9), que indica um ajuste satisfatório já que os pontos estão próximos à reta representativa entre os valores observados e os preditos.

Figura 4.26. Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta φ

Almeida (2002) e Costa (2003), avaliando o processo de recobrimento/peletização de sementes de brócolos em leito de jorro e fluidizado, obtiveram modelos representativos para a eficiência do processo e crescimento das partículas semelhantes ao alcançado para sementes de jambu, onde a combinação de todos os parâmetros avaliados também apresentou significância estatística aos modelos propostos. E, também segundo Costa (2003), a variável isolada vazão da suspensão de recobrimento, foi o fator que mais favoreceu o processo de peletização das sementes de brócolos.

Lucas *et. al.* (2000) recobrimo sementes de soja em leito de jorro, também obtiveram comportamento semelhante ao alcançado para as sementes de jambu para a eficiência do processo. Afirmando que o processo é influenciado positivamente pela vazão de suspensão de recobrimento e negativamente pela vazão de jorro.

Outros estudos de recobrimento em leito fluidizado, como os descritos por Silva (2003) e Cunha (2004), também demonstraram que o crescimento das partículas de celulose microcristalina é influenciado positivamente pela combinação dos fatores estudados e principalmente pela variável isolada vazão da suspensão de recobrimento.

4.7.3. Modelo para perdas por elutriação (P_E)

O modelo proposto (Equação 4.10) para as perdas de materiais por elutriação foi gerado desconsiderando o efeito da interação $W_s.War$ e apresentou valor de coeficiente de determinação igual a 0,7886 (78,86 %), que pode ser considerado satisfatório em se tratando de produtos naturais, em especial sementes de jambu, cujas variáveis são de difícil controle e avaliação, por conter no lote representativo das corridas experimentais uma quantidade de palhas (cerca de 9%) que interferem no processo de recobrimento.

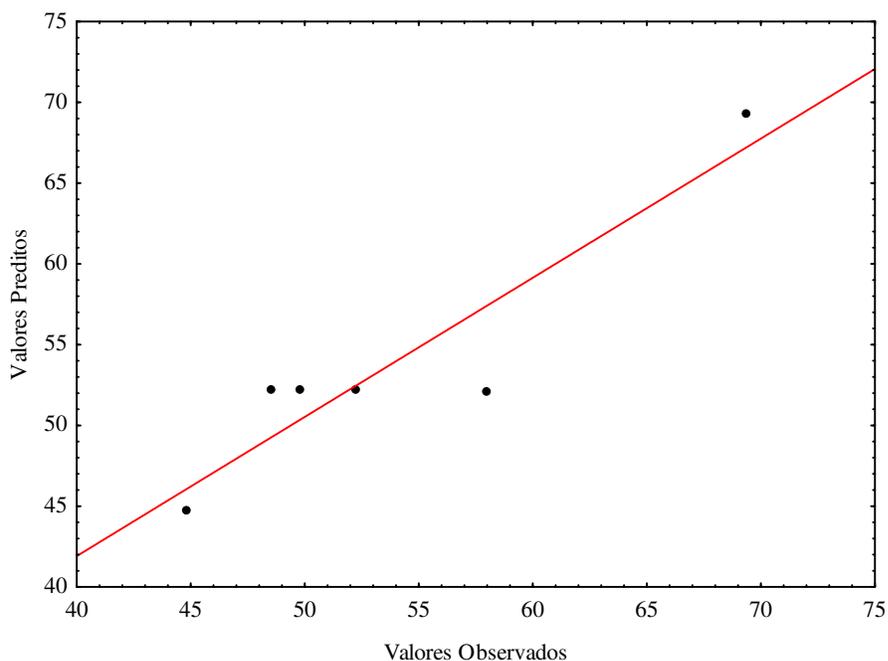
$$P_E (\%) = 54,112 - 5,625X_1 + 6,629X_2 \quad (4.10)$$

A análise de variância, apresentada na Tabela 4.25, mostra que o modelo é significativo, apresentando $F_{calculado}$ ($F_{0,05;1;1} = 66,18$) menor do que o valor de $F_{tabelado}$ ($F_{0,05;1;1} = 161,40$), em 5% de probabilidade.

Tabela 4.25. Análise de variância para a variável de resposta perdas por elutriação (P_E)

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	Valor -p
X_1	177,576	1	177,576	223,70	0,0425
X_2	181,907	1	181,907	229,16	0,0419
X_1X_2	28,066	1	28,066	35,36	0,1061
Falta de ajuste	52,532	1	52,532	66,18	0,0779
Erro Puro	0,794	1	0,794	-	-
Resíduos	55,325	3	18,44	-	-
Total (Correlação)	385,073	5	-	-	-

Com base na ANOVA (Tabela 4.25) e na análise da Figura 4.27 constata-se que o modelo proposto (Equação 4.12) pode representar os dados experimentais, podendo ser utilizada para fins preditivos com um erro experimental de 4,29 (7,98 % em torno da média dos valores observados). A Figura 4.27 apresenta o gráfico dos valores observados contra os valores preditos pela Equação 4.10.

Figura 4.27. Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta P_E

4.7.4. Modelo para germinação (G)

O modelo para germinação das sementes de jambu, recobertas em leite fluidizado, que apresentou o maior valor de R^2 (83,54 %), foi gerado desconsiderando-se os efeitos da variável isolada X_2 (War) e da interação $X_1.X_2$ (Ws.War), sendo expresso pela Equação 4.11:

$$G (\%) = 80,727 - 10,269X_1 \quad (4.11)$$

Constata-se com o auxílio da ANOVA (Tabela 4.26), a partir da estimativa do teste F para a falta da juste, e da comparação entre os valores preditos pelo modelo e os obtidos experimentalmente (Figura 4.28) que o modelo proposto (Equação 4.11) descreve com boa aproximação os dados experimentais, pois a aglomeração próxima da reta representativa na Figura 4.40 e o valor de $F_{\text{calculado}}$ ($F_{0,05;1;1} = 150,45$) menor do que o valor de F crítico ($F_{0,05;1;1} = 161,40$), em 5 % de probabilidade, indicam um ajuste satisfatório.

Tabela 4.26. Análise de variância para a variável de resposta germinação (G)

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	Valor -p
X_1	539,567	1	539,567	1079,13	0,0194
X_2	5,969	1	5,969	11,94	0,1793
X_1X_2	32,086	1	32,086	64,17	0,0791
Falta de ajuste	75,218	1	75,218	150,44	0,0518
Erro Puro	0,500	1	0,500	-	-
Resíduos	75,717	4	18,929	-	-
Total (Correlação)	666,708	5	-	-	-

A Figura 4.28 ilustra a comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os estimados pela Equação 4.11 e demonstra aproximações entre eles, já que os mesmos estão próximos a reta descritiva dos menores desvios. O erro experimental foi de 4,35; equivalente a 5,17 % em torno da média dos valores observados.

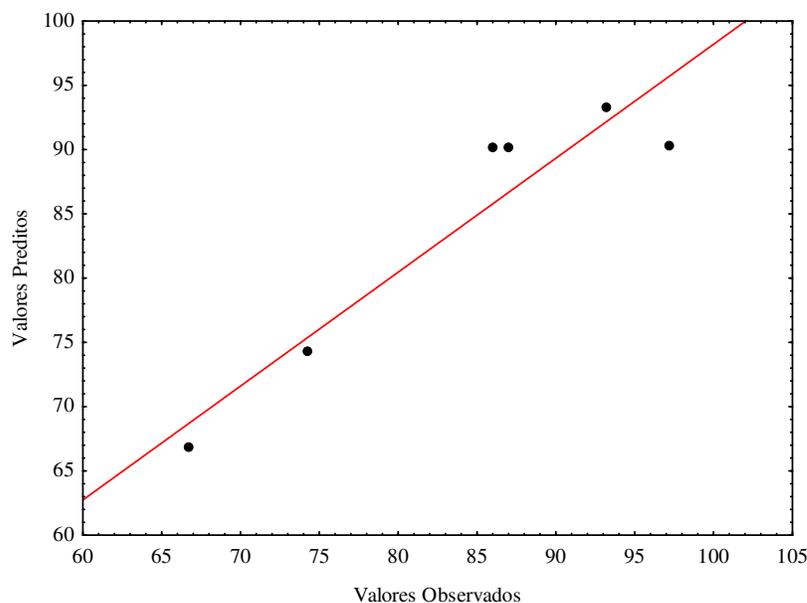


Figura 4.28. Comparação entre o modelo e os dados experimentais para a resposta G

Contrariando o observado para as sementes de jambu, Almeida (2002), Silva, Santos e Nascimento (2002) e Conceição e Vieira (2008), avaliando o desempenho de sementes de brócolos submetidas ao recobrimento em leito de jorro, de sementes de alface recobertas em betoneira adaptada com o material de recobrimento pulverizado com uma pistola para pintura acionada por ar comprimido e de sementes de milho recobertas tipo bloco-semente, respectivamente, não identificaram efeitos estatisticamente significativos para a germinação das sementes revestidas. Entretanto, estes autores identificaram que as sementes nuas emitiram raízes primárias mais rapidamente que todos os tipos de sementes peletizadas. Desta forma, verifica-se que este atraso na germinação é comum em sementes recobertas devido à presença de uma barreira física (camada de recobrimento), concluindo assim que sementes recobertas retardam a germinação por demoram em absorver umidade do meio germinativo, conforme resultados também observados neste trabalho com as sementes de jambu.

4.8. OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES

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

A técnica de otimização simultânea, se baseia na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos entre 0 e 1, onde 0 representa um valor completamente indesejado e a resposta transformada em 1 o valor mais desejável (ver detalhes no item 2.6.1).

A Tabela 4.27 sumariza a programação estabelecida no software *Statistica* para a entrada dos valores numéricos necessários à otimização do processo de recobrimento. São especificados os valores numéricos para o limite mínimo (LI), o valor mediano (M) e o limite superior (LS), como também os valores dos expoentes s e t (item 2.6.1) que determinam a importância da função para encontrar o valor médio desejado.

Tabela 4.27. Parâmetros utilizados na otimização das respostas do processo de recobrimento

Respostas	LI	M	LS	s	t
Eficiência do processo	21,39 (0)	34,94 (0)	48,49 (1)	10	10
Crescimento das partículas	13,09 (0)	20,43 (0,5)	27,77 (1)	1	1
Perdas por elutriação	44,82 (1)	57,07 (0)	69,33 (0)	5	5
Germinação	66,75 (0)	82,00 (1)	97,27 (1)	5	5

A Figura 4.29 representa o digrama da Função Desejabilidade para a descrição das condições otimizadas no recobrimento de sementes de jambu, dentro das faixas de valores estabelecidas nos ensaios experimentais.

A análise da Figuras 4.29 indica que a Função Desejabilidade possui um valor otimizado em 0,9601; que de acordo com a classificação de Akhanazarova e Kafarov (1982), Tabela 2.8, considera-se essa resposta aceitável e excelente. Os gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das quatro respostas, definidas de acordo com os valores escolhidos para os limites e os expoentes na Tabela 4.27. Observa-se que para as respostas analisadas, tem-se um patamar de desejabilidade 1 acima de 48 % para eficiência, 20 % para o crescimento da partícula e 82 % para germinação. Já para as perdas por elutriação abaixo de 44 %.

As linhas tracejadas verticais (em vermelho) sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que para o recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado, alcançou 0,9601, como pode ser visualizado na última linha de gráficos da Figura 4.29.

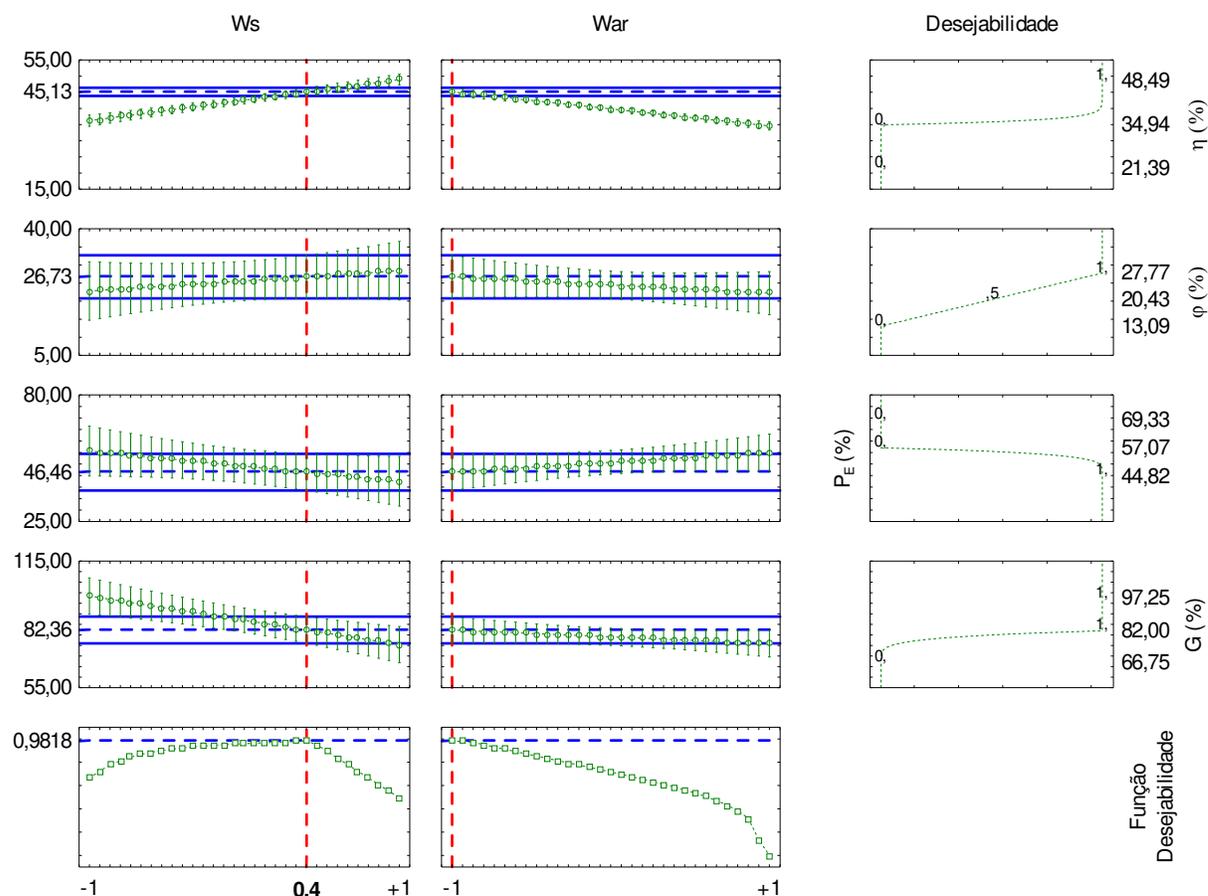


Figura 4.29. Perfis para os valores preditos e a função desejabilidade

A condição estabelecida como ótima para a eficiência do processo de recobrimento corresponde a 45,13 % nas condições próximo ao nível médio (0,4) para a vazão da suspensão de recobrimento e mínimo (-1) para a vazão do ar de fluidização. Uma análise dos gráficos da Figura 4.29 demonstra que a variável vazão do ar de fluidização influencia negativamente nas respostas η e ϕ , e favorecendo o parâmetro indesejado P_E , provavelmente porque vazões elevadas promovem um menor contato das gotas atomizadas com a superfície das partículas, resultando na secagem das gotas e, conseqüentemente, no aumento do transporte dos sólidos de suspensão de recobrimento para fora do leito.

A combinação das variáveis de entrada vazão do ar de fluidização e vazão da suspensão de recobrimento foi um parâmetro limitador, em função da carga de sementes disponível para cada experimento, pois em W_s mais alta e baixos valores de W_{ar} resultava em um maior umedecimento do leito de sólidos e conseqüentemente formação de agregados.

Verifica-se também na Figura 4.29 que a germinação das sementes recobertas é significativamente influenciada pela vazão da suspensão de recobrimento, que por sua vez favorece o crescimento das partículas, ou seja, a camada de revestimento formada pode ter atuado como barreira para a difusão de gases, alterando a troca gasosa entre a semente e o ambiente externo ao pelete. Entretanto, após todas as corridas experimentais realizadas, ainda foram alcançadas percentagens médias de germinação para as sementes recobertas (87 %) próximas das sementes *in natura* (94%) e comercialmente aceitáveis.

Para mostrar as tendências, apresenta-se na Figura 4.30, a superfície de respostas para a Função Desejabilidade para o processo de recobrimento que associado ao diagrama da Figura 4.29 mostram claramente o comportamento linear das variáveis independentes em relação às respostas, confirmando os diagnósticos feitos anteriormente.

Desta forma, com base na otimização estatística (Figura 4.29) e na superfície de resposta para a função desejabilidade (Figura 4.30), dentro das condições estabelecidas neste trabalho, o valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando W_s é deslocada para o nível médio (6,4 mL/min) e W_r para o mínimo (0,89 kg/mim) obtendo-se assim 45,13 % para η ; 26,73 % para φ ; 82,36 % para G e 46,46 % para P_E .

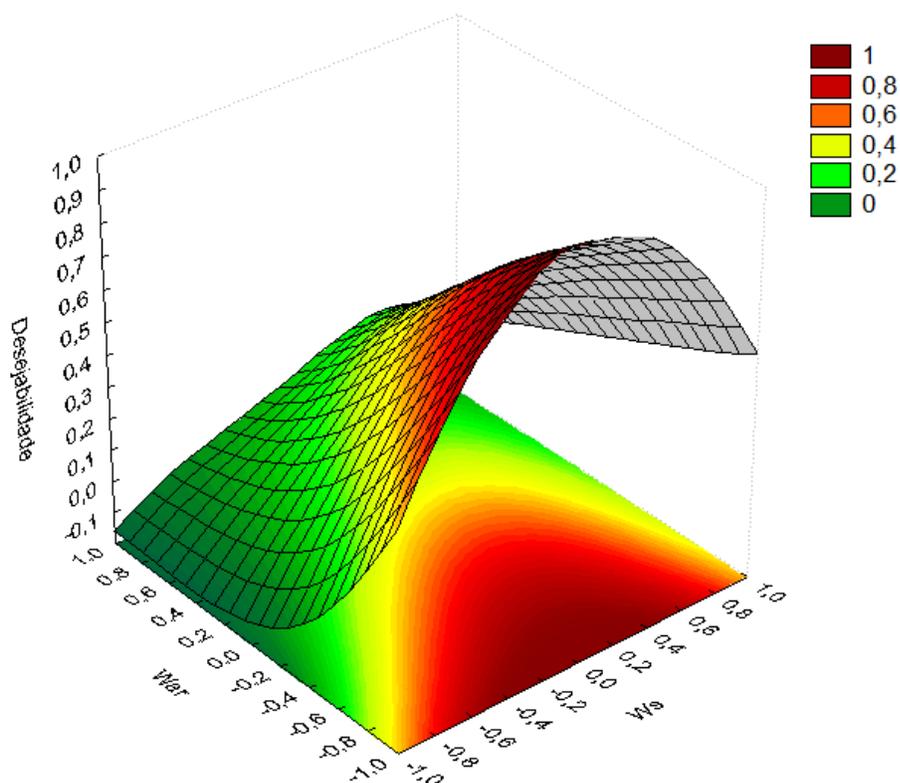


Figura 4.30. Superfície de resposta da função desejabilidade do processo de recobrimento de sementes de jambu

Vale ressaltar que mesmo obtendo-se perdas por elutrição de até 46 % na condição otimizada, ainda foram consideradas satisfatórias, pois o processo de recobrimento de sementes de jambu foi de difícil controle em função da presença de inerte (palhas) no sistema e da faixa de operação restrita devido à carga de sementes utilizada nas corridas experimentais. Porém, há indicações para trabalhos futuros que estas perdas por elutrição podem ser minimizadas, pois recentemente foi apresentado na literatura, em especial no trabalho de Cunha (2009), com granulação de celulose microcristalina em leito fluidizado, resultados satisfatórios com relação ao crescimento da partícula a partir da diminuição do arraste de sólidos para fora do leito durante o processo de granulação com a instalação, na parte superior do leito, de um sistema tipo defletor.

A análise das superfícies das partículas *in natura* e recobertas, Figuras 4.31 e 4.32, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o aumento de 50x, revelam que o recobrimento ocorreu por superposição da suspensão de recobrimento nas sementes, ou seja, recobrimento por filme. Demonstrando também, que a camada depositada é homogênea, uniforme e lisa, e que o filme formado praticamente não alterou a forma da partícula.

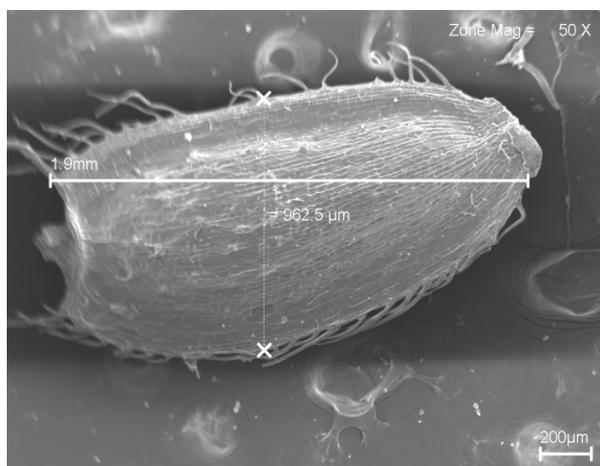


Figura 4.31. MEV da semente *in natura*

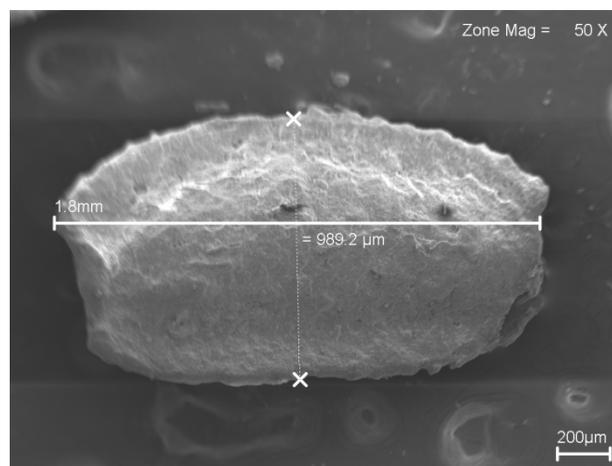


Figura 4.32. MEV da semente recoberta na condição da corrida 2 ($W_s = 7 \text{ mL/min}$ e $W_r = 0,89 \text{ kg/mim}$)

Verifica-se, a partir da análise das Figuras 4.32 e 4.33, que as características da superfície recoberta podem ser influenciadas pelas condições experimentais. A comparação entre as Figuras 4.32 e 4.33 mostra que a homogeneidade do filme é favorecida pela diminuição da vazão do ar de fluidização e pelo aumento da vazão da suspensão de recobrimento. A Figura 4.33, que representa a semente recoberta, na condição da corrida 3, mostra a não uniformidade do

recobrimento e reforça que estas condições experimentais ($W_s = 5\text{ mL/min}$ e $W_{ar} = 1,34\text{ kg/mim}$) são desfavoráveis à eficiência do processo e ao crescimento da partícula (Tabela 4.22).

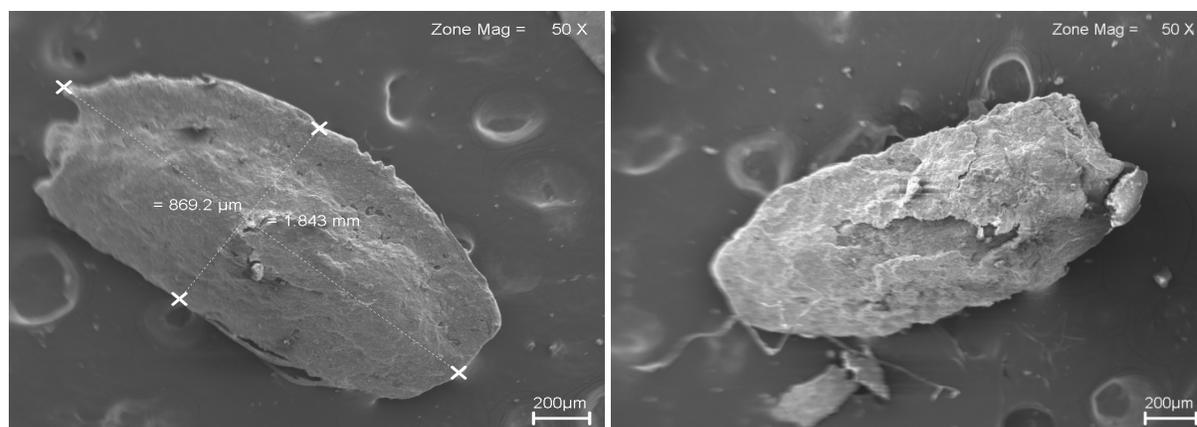


Figura 4.33. MEV de sementes recobertas na condição da corrida 3 ($W_s = 5\text{ mL/min}$ e $W_{ar} = 1,34\text{ kg/mim}$)

Na Figura 4.34 é ilustrado a MEV, com aumento de 72X, para sementes de jambu recoberta e seccionada, a qual possibilita a visualização da camada de recobrimento e o crescimento significativo das partículas na condição da corrida 2 (27 % - Tabela 4.22). Confirmando assim, que o processo de recobrimento das sementes de jambu em leito fluidizado foi bastante satisfatório, pois possibilitou a obtenção de partículas revestidas individualmente com formação de camada espessa.

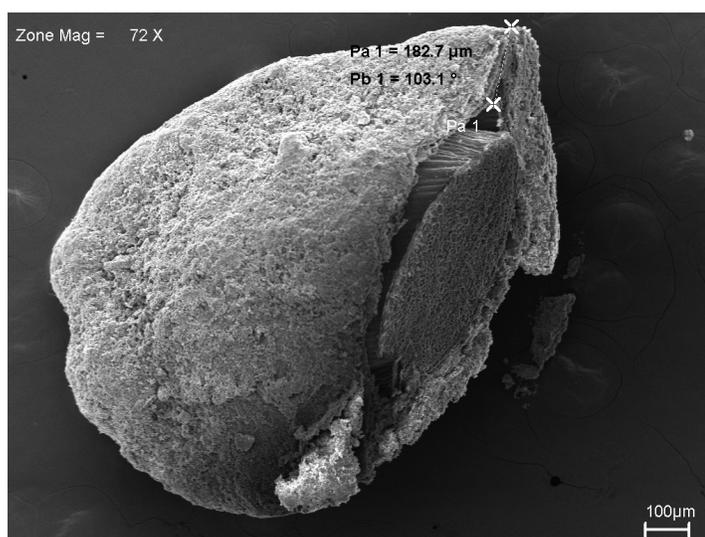


Figura 4.34. MEV da semente recoberta e seccionada (corrida 2)

4.9. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DAS SEMENTES RECOBERTAS

Tendo em vista a necessidade de se avaliar as condições de armazenagem e as mudanças nas características higroscópicas das sementes revestidas, foi realizada a determinação da isoterma de adsorção a 30 °C, para as sementes recobertas na condição da corrida 2 ($W_s = 7\text{mL/mim}$ e $W_{ar} = 0,89 \text{ kg/mim}$), ou seja, na condição de máxima eficiência do planejamento experimental. Na Tabela 4.28 são apresentados os dados de equilíbrio entre o conteúdo de umidade das sementes recobertas e a atividade de água na temperatura de 30 °C, obtidos pelo método dinâmico, através do equipamento DVS 2[®] (*Dynamic Vapour Sorption*).

Tabela 4.28. Valores de X_{eq} e a_w para a adsorção de umidade de sementes de jambu recobertas

30°C	
X_{eq} (%bs)	a_w (adim.)
0,000	0,000
0,033	0,106
0,044	0,211
0,429	0,317
1,105	0,422
2,650	0,528
3,960	0,633
5,760	0,739
8,990	0,844
17,120	0,950

Similar ao realizado com as sementes de jambu sem recobrimento, os dados de conteúdo de umidade de equilíbrio e atividade de água, para as sementes recobertas foram correlacionados a 5 modelos descritivos do comportamento higroscópico. As constantes características dos modelos e os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar a adequabilidade de cada modelo em relação aos dados experimentais, estão sumarizados na Tabela 4.29.

Tabela 4.29. Parâmetros dos modelos matemáticos ajustados às isotermas de adsorção das sementes de jambu recobertas

Parâmetros	Modelos Matemáticos		
	<i>Oswin modificado</i>	<i>Henderson modificado</i>	<i>GAB modificado</i>
Xm	–	–	5,04
K	–	–	0,855
C	–	–	122,99
a	7,58	0,0014	–
b	-0,016	-14,37	–
c	1,532	0,701	–
R ²	0,989	0,998	0,998
Distribuição de Resíduos	Tendenciosa	Tendenciosa	Aleatória

Os modelos *Chung-Pfost modificado* e *Halsey modificado* foram avaliados, porém não convergiram pelo método Quasi-Newton, por este motivo os parâmetros destes modelos não estão incluídos na Tabela 4.29.

Avaliando os parâmetros estatísticos coeficiente de determinação (R²) e a distribuição dos resíduos, nota-se uma representação satisfatória dos dados experimentais para o modelo *GAB modificado*. Indicando, como para as sementes *in natura*, ser o modelo *GAB modificado* o que melhor descreve o comportamento higroscópico para as sementes de jambu com recobrimento.

Na Figura 4.35 são representadas as tendências da distribuição de resíduos para os modelos matemáticos utilizados para avaliar as isotermas de adsorção de umidade das sementes de jambu recobertas. Verifica-se que apenas o modelo *GAB modificado* não segue uma distribuição sistemática, ou seja, não compromete o grau de ajuste do modelo avaliado.

O valor de Xm encontrado para as sementes de jambu recoberta submetidas ao processo de adsorção de umidade a 30°C foi de 5,04 %bs (Tabela 4.29) e para sementes *in natura* foi de 3,50 %bs (Tabela 4.6), valores estes que proporcionam condições favoráveis de armazenamento por longos períodos até aw próximo de 0,75 e 0,25, respectivamente. Estas faixas de atividade de água correspondente aos valores de Xm são as zonas para as quais a umidade encontra-se fortemente adsorvida, ou seja, onde a água não atua como solvente, comportando-se como parte integrante do sólido.

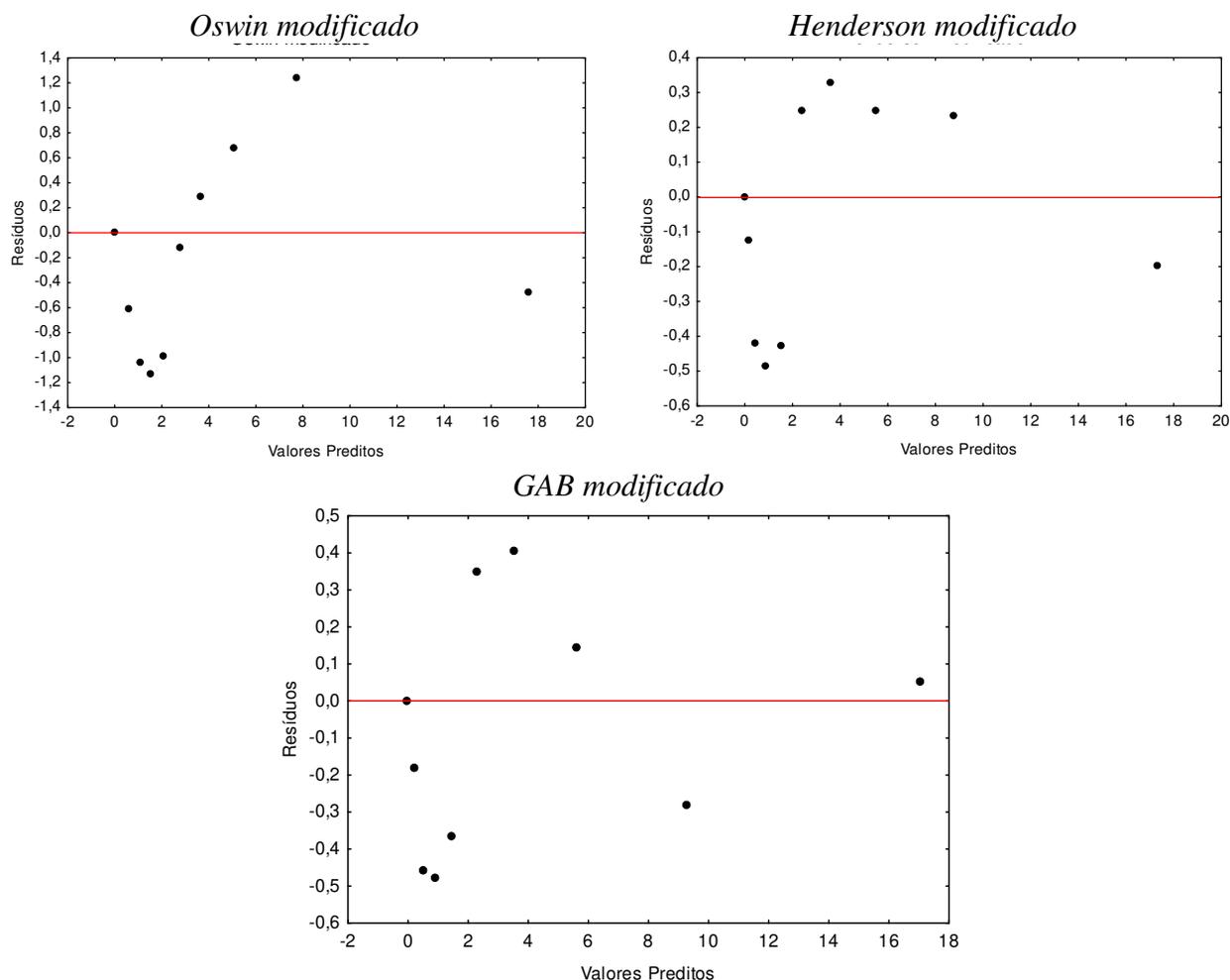


Figura 4.35. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção a 30°C de sementes de jambu recobertas

A Figura 4.36 exibe as isotermas de adsorção de sementes de jambu *in natura* e recobertas para a temperatura de 30 °C e demonstra, associada aos valores obtidos para os parâmetros estatísticos (Tabela 4.33), que o modelo *GAB modificado* descreve adequadamente os dados experimentais. Verifica-se que a isoterma de adsorção a 30°C, para as sementes recobertas, se comporta como sendo do tipo III, diferentemente das sementes sem recobrimento que apresentam comportamento como do tipo II, conforme a teoria BET, indicando, para ambos os casos, a existência de umidade adsorvida em camadas multimoleculares. Esta diferença de classificação das isotermas de adsorção de umidade, para as sementes de jambu *in natura* e recoberta, pode ser atribuída à camada adicionada a superfície das mesmas, que por sua vez é constituída de diferentes materiais, como caulim e bentonita, o que sugere tratar-se de sólidos com pouca capacidade de adsorção por capilaridade.

Comportamento semelhante (tipo III) foi encontrado por Turhan e Gunasekaran (2002) para isotermas de adsorção a 45 e 5 °C de sementes recobertas de algodão, por Costa (2003) para a adsorção a 25 °C de sementes de brócolos recobertas com suspensão a base de bentonita e por Prado e Sartori (2009) para as isotermas de dessorção (25, 30, 40, 45 e 50 °C) de sementes de mamão com e sem recobrimento de mucilagem.

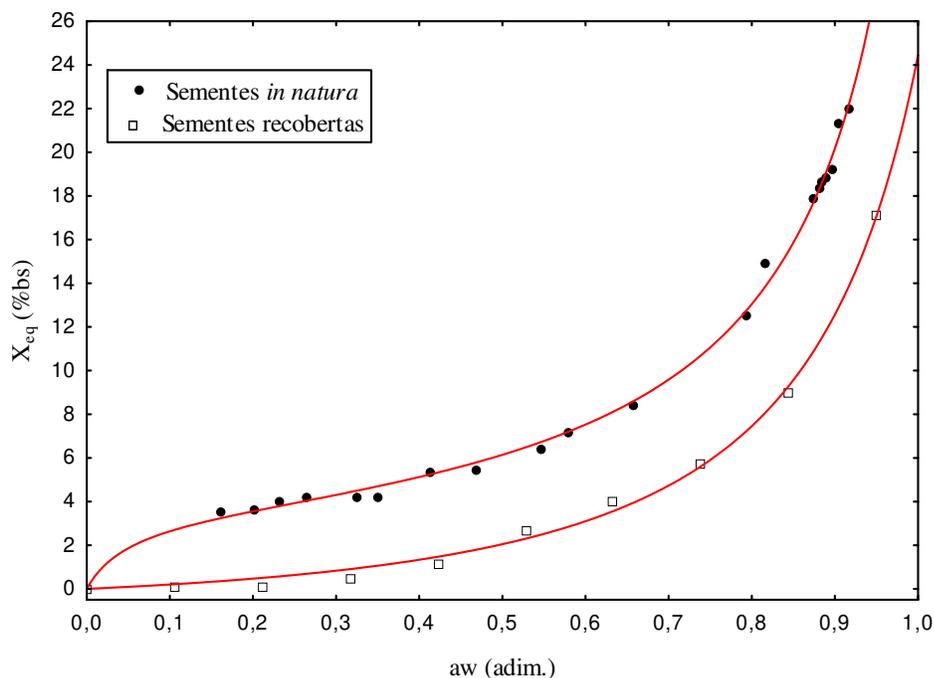


Figura 4.36. Isoterma de adsorção para sementes de jambu *in natura* e recobertas a 30 °C (● experimental, — modelo)

Observa-se, na Figura 4.36, que a isoterma de adsorção para as sementes recobertas apresenta uma relação linear entre a umidade de equilíbrio e a correspondente atividade de água, para valores baixos e intermediários de umidades relativas. Aumentando exponencialmente a partir de valores de a_w igual a 0,6. A Figura 4.36 mostra claramente a proteção do recobrimento sobre as sementes de jambu, pois para uma mesma umidade relativa, as sementes *in natura* (sem recobrimento) apresentam valores de umidade de equilíbrio superiores aos valores de X_{eq} das sementes recobertas, em toda a faixa de a_w avaliada, indicando desta forma que as sementes recobertas apresentam maior estabilidade higroscópica que as sementes nuas. Associado a esta condição foi possível estimar uma redução média no conteúdo de umidade de equilíbrio para sementes revestidas de 69 %bs em relação às sementes nuas, para toda a faixa de atividade de água estudada. Isto releva a natureza hidrofílica das sementes *in natura* e a eficiente proteção à

adsorção de umidade que a camada de revestimento proporciona as sementes recobertas, demonstra que o recobrimento atua como uma barreira à transferência de vapor d'água entre as sementes e o ambiente externo, controlando desta forma o processo de adsorção de umidade e favorecendo o manuseio e a armazenagem segura.

Com base na Figura 4.36, observa-se ainda que as sementes *in natura* devem ser mantidas em ambiente com umidade relativa inferior a 25 %, para propiciar conteúdo de umidade de equilíbrio próximo ao conteúdo da monocamada (3,5 %bs), o que torna, na prática, difícil e onerosa o controle da armazenagem. Diferentemente, das sementes *in natura*, as sementes de jambu recobertas podem ser mantidas em condições seguras de armazenagem em ambiente com umidade relativa de até 75 %, proporcionando conteúdo de umidade de equilíbrio próximo a 5%bs (conteúdo de umidade da monocamada), onde a água presente nestas condições é fortemente ligada à estrutura sólida do material, e não está disponível para reações químicas, ou seja, não apresenta ameaças à estabilidade das sementes, por não estar em condições propícias ao desenvolvimento de microorganismos.

Essa condição de armazenamento seguro para as sementes recobertas em ambientes com umidade relativa significativamente superior as das sementes *in natura*, torna-se para os pequenos agricultores das regiões produtoras do Estado do Pará, uma indicação interessante, pois a qualidade das sementes pode ser mantida no período pós-colheita, inclusive em sistemas simples de beneficiamento e armazenagem, sem problema de deterioração por fungos, resultante da influência das altas umidades da região (próximo a 80 %), desde que o teor de umidade do material seja mantido no limite inferior a 6 %bs.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

A unidade experimental em leito fluidizado, projetada e construída neste trabalho de tese, associada às condições experimentais estabelecidas para analisar o processo de recobrimento de sementes de jambu, propiciou a obtenção de partículas revestidas individualmente, lisa e uniforme, sem formação de aglomerados e com crescimento significativo de até 25%. A camada aderida às sementes de jambu manteve a capacidade germinativa das mesmas dentro de limites comercialmente aceitos, possibilitou o desenvolvimento de plântulas com todas as estruturas essenciais presentes e principalmente mostrou-se vantajosa no diz respeito ao controle de adsorção de umidade propiciando estabilidade higroscópica mesmo em ambiente com elevada umidade relativa.

Diante dos resultados apresentados e discutidos anteriormente, a respeito da caracterização e do processo de recobrimento de sementes de jambu em leito fluidizado, ainda podem ser sumarizados as seguintes conclusões:

- As propriedades físicas (massas específicas aparente e absoluta, porosidade, esfericidade, ângulo de repouso, diâmetro médio) e a composição centesimal (umidade, proteína, resíduo mineral fixo, lipídios e carboidratos) das sementes de jambu foram determinadas com boa precisão, possibilitaram também classificá-las como do grupo B, segundo Geldart (1973) e identificar, a partir do ângulo de repouso, que as sementes de jambu apresentam excelente escoabilidade, o que pode favorecer o processamento desta matéria prima em leito leitos móveis.
- O estudo do comportamento reológico da suspensão de recobrimento indicou tratar-se de fluido não newtoniano, com resistência inicial à taxa de cisalhamento, ajustando satisfatoriamente os dados experimentais da curva de fluxo ao modelo tri-paramétrico de Herschell-Bukley.

- Análise dos dados de escoamento e deformação da suspensão de recobrimento indicou comportamento tixotrópico pela diminuição da viscosidade aparente com o tempo de aplicação de um gradiente de velocidade constante.
- Os dados de equilíbrio para a adsorção e dessorção de umidade de sementes de jambu foram adequadamente descritos pelo modelo *GAB modificado* para todas as temperaturas estudadas (20, 30 e 40 °C), propiciando a análise do comportamento higroscópico e a determinação das propriedades termodinâmicas de interesse.
- As isotermas de sorção a 20, 35 e 40 °C comportaram-se como sendo do tipo II, conforme a teoria BET, indicando a existência de umidade adsorvida em camadas multimoleculares.
- O conteúdo de umidade de equilíbrio da monocamada molecular para as sementes de jambu *in natura* foi praticamente independente da temperatura, situando-se em torno de 5 %bs, podendo então ser conservada por longos períodos em ambiente com umidade relativa abaixo de 45 %, para toda a faixa de temperatura estudada.
- Com a diminuição do conteúdo de umidade de equilíbrio das sementes *in natura*, ocorre aumento da energia necessária para retirada de água da semente, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção, que variou de 350,67 a 45,51 kJ/mol, e aumento na energia liberada pela adsorção de umidade nas sementes, representada pelos valores do calor isostérico integral de adsorção, que variou de 118 a 44,6 kJ/mol, para a faixa de conteúdo de umidade de equilíbrio de 4 a 20 %bs.
- A teoria da compensação entalpia-entropia, ou teoria isocinética, foi satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo os processos de adsorção e dessorção de umidade em sementes de jambu controlados pela entalpia.
- Foi possível fluidizar as sementes de jambu, em escala de laboratório, com temperatura variando de 40 a 80 °C e tempo de fluidização de 3 a 9 h, sem causar danos às estruturas essenciais do embrião, possibilitando a normal emergência e desenvolvimento das plântulas.
- O modelo de Sexana e Vogel (1977) descreveu adequadamente do comportamento fluidodinâmico das sementes de jambu nas condições de mínima fluidização. A velocidade de mínima fluidização experimental apresentou um valor médio de $0,31 \pm 0,02$ m/s.
- Na análise do processo de fluidização das sementes de jambu, todas as variáveis isoladas (T_g , t e War) e suas combinações não apresentaram variação estatística significativa para a resposta germinação que pudesse representar seus efeitos através de um modelo estatístico.

- Já a variável de resposta IVG sofre influência significativa da combinação binária (Tg.t) e com menos intensidade dos efeitos individuais destas variáveis.
- A variável Tg exerceu, na resposta X_f/X_o , influência favorável no que diz respeito à eficiência de remoção de umidade durante do processo de fluidização das sementes de jambu *in natura*.
- As variáveis de resposta eficiência do processo (η) e crescimento relativo das partículas (ϕ) podem adequadamente ser representadas por um modelo polinomial de primeira ordem em função das variáveis operacionais W_s e W_r .
- Ocorreram perdas de até 46 % (condição otimizada) por elutriação durante o processo de recobrimento, o que foi considerado aceitável por se tratar de produto natural cujas variáveis são de difícil controle.
- A maioria das sementes recobertas retardou a germinação após o processo de recobrimento, mas iniciada a emergência ou a protusão da radícula, não se notou qualquer diferença de comportamento das plântulas em relação às obtidas com sementes *in natura*.
- O valor ótimo da Função Desejabilidade ocorre quando W_s é deslocada para o nível médio (6,4 mL/min) e W_r para o mínimo (0,89 kg/s), obtendo assim 45,13 % para η ; 26,73 % para ϕ ; 82,36% para G e 46,46% para P_E .
- A isoterma de adsorção de umidade obtida na temperatura de 30 °C, para as sementes recobertas, apresentou comportamento do tipo III e foi adequadamente descrita pelo modelo *GAB modificada*, similar às sementes sem recobrimento.
- As sementes de jambu recobertas podem ser manuseadas e armazenadas seguramente em ambientes com umidades relativas maiores (75 %) do que as sementes nuas (25 %), isto é favorecido pela eficiente proteção que a camada de recobrimento proporcionou as mesmas.
- Embora com as restrições próprias da otimização estatística, que limitam extrapolações para valores além dos estabelecidos no planejamento dos experimentos, os resultados obtidos neste trabalho podem ser empregados na orientação do projeto de equipamento de recobrimento de partículas em maior escala apropriadas ao beneficiamento de sementes, tomando-se por base as influências das variáveis operacionais do recobrimento em leito fluidizado nas respostas de interesse, e os limites encontrados para a eficiência do processo e crescimento das partículas, adequados à obtenção de produto com a qualidade desejada, em termos de germinação.

5.2 SUGESTÕES

Para dar continuidade ao estudo do processo de recobrimento de partículas em leito fluidizado, envolvendo o processamento de matérias primas naturais, sugere-se:

- Avaliar a qualidade do processo de revestimento variando os componentes viscosificantes da suspensão de recobrimento.
- Recobrir as sementes de jambu com suspensão aquosa e micronutriente de maior exigência à espécie, objetivando a qualidade da planta.
- Analisar a eficiência energética do processo de recobrimento em leito fluidizado de sementes de jambu.
- Instalar um sistema de aquisição de dados visando monitorar o processo de recobrimento/fluidização, buscando maior precisão, rapidez e agilidade na obtenção dos resultados experimentais.
- Avaliar, experimentalmente e a partir de simulação matemática usando CFD (*Fluid Dynamics Computational*), o comportamento fluidodinâmico do escoamento do gás através de diferentes tipos de distribuidores de ar, visando melhorar a qualidade do processo de recobrimento.
- Estudar o efeito da interação sólido-líquido (trabalho de adesão) na eficiência do processo de recobrimento/secagem da suspensão de revestimento em leito fluidizado.
- A partir das informações do processo de recobrimento obtidas neste trabalho, estudar o processo em unidades de maior escala, visando o aproveitamento da matéria prima em níveis comerciais e industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEBOWALE, A. R.; SANNI, L.; AWONORIN, S. DANIEL, I.; KUYE, A. Effect of cassava varieties on the sorption isotherm of tapioca grits. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 448-452, 2007.
- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VOLLAZ, P. E. Enthalpia-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v. 51, p. 1547-1549, 1986.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- ALBUQUERQUE, J. M. **Plantas Mediciniais de Uso Popular**. Brasília, ABEAS/MEC, p. 39, 1989.
- ALEXANDRE, H. V.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Isotherma de adsorção de umidade de pitanga em pó. **Revista de Biologia e Ciência da Terra**. v. 7, n. 1, p. 11-20, 2007.
- ALMEIDA, C. **Recobrimento de sementes de brócolos em leite de jorro e leite fluidizado**. 2002. 148p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.
- ALMEIDA, C.; ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica de sementes de brócolos em leite fluidizado e leite de jorro. **Scientia Agricola**, v. 59, n. 4, p. 645-652, 2002.
- ALMEIDA, C.; ROCHA; S. C. S.; RAZERA, L. F. Polymer coating, germination and vigor of broccoli seeds. **Sci Agric**. Vol. 62, n. 3, p. 221-226. 2005.
- ALMEIDA, N. O.; DAVIDE, A. C. OLIVEIRA, J. A. **Influência da presença de fertilizante na germinação de sementes peletizadas de *Guazama ulmifolia* Lam.** V Simpósio Nacional sobre Recuperação de Área degradadas; Belo Horizonte-MG, p. 308-310, 202.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n. 2, p. 135-142, 2004.
- AMAZÔNIA Hoje. Disponível em: <<http://googlescolar.amazoniahoje.com.br>>. Acesso em: 06 dez. 2009.
- AOSA, Association os official seed analysts. **Seed vigour testing handbook**. 93p. (contribution, 32), 1983.

APOSTOLOPOULOS, D.; GILBERT, S. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: Thermodynamic considerations. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 475-477, 1990.

AQUALAB. **Analizador de atividade de água Decagon**. Brasil: ABRASEQ, 1997. 21p. (Manual, 1).

ARAÚJO, E. F.; CORRÊA, P. C.; PEREIRA, O. A. Influência da temperatura de secagem na germinação de sementes de café. **Revista Brasileira de Sementes**, vol. 11, n. 1, 2, 3, p. 69-75, 1989.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.; DEVILLA, I. A. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água de farinhas mistas pré-gelatinizadas de bagaço de jupati e arroz: efeito dos parâmetros de extrusão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 10, n. 3, p. 183-193, 2007.

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 29, n. 2, p. 454-462, 2009.

ASTM – American Society for Testing and Materials. *ASTM D3505-96* (Reapproved 2000). Standard test method for density or relative density of pure liquid chemicals. 2000.

ASTM. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM Standard D 445 – 06, 2000.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 107-113, 2002.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; ONI, S.A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p. 179-190, 2004.

BABU, S.P.; SHAH, B. e TALWALKAR, A. Fluidization Correlations for Coal Gasification. Materials – Minimum Fluidization Velocity and fluidized bed Expansion Ratio, **AIChE Symposium Series**, vol.74, p.176, 1978.

BARCELOS, M. S., PASSOS, M. L.; FREIRE, J. T. Effect of interparticle forces on the conical spouted bed behavior of wet particles with size distribution. **Powder Technology**. V. 174, p. 114-126, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Editora da Unicamp, Campinas, SP, 3^a. ed., 480 p., 2007.

BARROSO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamento cruzado**. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1995.

BENEDETTI, B. C.; JORGE, J. T. Curvas de umidade de equilíbrio de vários grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 7, n. 2, p. 172-188, 1987.

- BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 405-415, 1996.
- BOQUET, R., CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Technical note - on the equivalence of isotherm equations, **Journal of Food Technology**, v. 15, p. 345- 349, 1980.
- BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods III: evaluation of various three-parameter models. **Journal Food Technology**, v. 14, p. 527-534, 1979.
- BOQUET, R.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for Fitting water sorption Isotherms of Foods II: Evaluation of Various two-parameter Models. **Journal Food Technology**, v. 13, p. 319-327, 1978.
- BORGES, L. S. **Biomassa, teores de nutrientes, espilantol e atividade antioxidante em plantas de Jambu (*Acmella ciliata* Kunth) sob adubação mineral e orgânica**. 2009. 108p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Horticultura). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu-SP, 2009.
- BOVI, M. L. A.; MARTINS, C. C.; SPIERING, S. H. Desidratação de sementes de quatro lotes de pupunheira: efeitos sobre a germinação e o vigor. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 1, p. 109-112, 2004.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: Wiley, 1978.
- BRADBEER, J. W. **Seed dormancy and germination**. New York: Chapman & Hall, 1988.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 188p., 1992.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Alimentos Regionais Brasileiros**. Brasília: Secretaria de Políticas de Saúde, Coordenação-Geral de Políticas de Alimentação e Nutrição, 140p., 2002.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. 2 ed. New York: Wiley, 1985
- CARDOSO, M. O. e GARCIA, L. C. Jambu (*Spilanthes oleracea* L) In: CARDOSO, M. O. (Coord.). **Hortaliças não convencionais da Amazônia**. Manaus, Embrapa-CPAA, 150p. 1997.
- CARVALHO, N. M. e NAKAGAWA, J. **Sementes: Ciência, tecnologia e produção**. 3 Ed. Campinas: Fundação Cargill, 1979.
- CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **J. agric. Engng Res.**, vol. 76, p. 373-380, 2000.

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

CHEN, C. Moisture sorption isotherms of pea seeds. **Journal of Food Engineering**, vol. 58, p. 45-51, 2003.

CHEN, C. S. Equilibrium moisture curves for biological materials. **Trans. ASAE**, v. 14, p. 924-926, 1971.

CHITESTER, D. C.; KORNOSKY, R. M.; FAN, L. S.; DANKO, J. P. Characteristic of fluidization at high pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 1547, 1984.

CHOY, K. Y.; RAY, W. H. The dynamic behavior of fluidized bed reactor for solid catalized gas phase olefin polymerization, **Chemical Engineering Science**, v. 40, p. 2261-2279, 1985.

CLADERA-OLIVERA, F.; PETTERMANN, A. C.; NOREÑA, C. P. Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw *pinhão* (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 900-907, 2008.

CLIFT, R.; GRACE, J. R.; WEBER M. E. **Bubbles, Drops and Particles**. New York: Academic Press, 380p. 1978.

COLTTERS, R.; RIVAS, A. L. Minimum fluidation velocity correlations in particulate systems. **Powder Technology**, v. 147, p. 34-48, 2004.

CONCEIÇÃO FILHO, R. S.; LIMAVERDE, J. R.; ATAÍDE, C. H. e BARROSO, M. A. S. Análise do rendimento do processo e da qualidade da semente de soja recoberta com fertilizantes em leito de jorro. In: **XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (XXV ENEMP)**. 1997, São Carlos. *Anais...* São Carlos: USFCar, 1997. p.534-539.

CONCEIÇÃO, P. M.; VIEIRA, H. D. Qualidade fisiológica e resistência do recobrimento de sementes de milho. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 3, p.48-53, 2008.

COSTA, C. M. L. **Influência das condições de secagem no rendimento e na composição do óleo essencial de pimenta longa (*Piper Hispidinervium* C. DC.)**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém: Pará, 1999.

COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. Otimização do processo de extração química de óleos vegetais utilizando metodologia de superfícies de resposta. In: FARIA, L. J. G. e COSTA, C. M. L. (Coords.). **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém, UFPA/NUMA/POEMA, p. 220-241, 1998. (Série Poema, 7)

COSTA, M. A. **Peletização de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro Cônico**. 2003. 209p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003.

COSTA, S. S. **Granulação de celulose microcristalina em leito vibrofluidizado**. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas: Unicamp - FEQ, 2009.

COUTINHO, L. N.; APARECIDO, C. C.; FIGUEIREDO, M. B. Galhas e deformações em Jambu (*Spilanthes Oleraceae*) causadas por *Tecaphora spilanthes* (Ustilaginales). **Summa Phytopathol.** Botucatu, v. 32, n. 3., p. 283 – 283, 2006.

CUNHA, R. L. G. **Caracterização Fluidodinâmica no Recobrimento de Celulose Microcristalina em Leito Fluidizado.** 2004. 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

CUNHA, R. L. G. **Granulação de Celulose Microcristalina em Leito Fluidizado com Tubo Interno.** 2009. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2009.

DEWETTINCK, K; HUYGHEBAERT, A. Top-spray fluidized bed coating: effect of process variables on coating efficiency. **Lebensm.-Wiss. U.-Technol.** v. 31, p. 568-575, 1998.

DINÇER, T. D.; ESIN, A. Sorption isotherms for macaroni. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 211-228, 1996.

DIXIT, R; PUTHLI, S. Fluidization Technologies: Aerodynamic principles and process engineering. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 98, n. 11, 2009.

DONIDA, M. W. **Análise das Influências das Características do Sólido e da Suspensão no Processo de Recobrimento em Leito de Jorro.** 2004. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2004.

DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. Coating of urea with an aqueous polymeric suspension in a two-dimensional spouted bed. **Drying Technology**, vol.20, n.3, p. 685-704, 2002.

DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S.; CASTRO, B. D.; MARQUES, A. M. M. Coating and drying in spouted bed: influence of the liquid-particles work of adhesion. **Drying Technology**. V. 25, p. 319-326, 2007.

DRAPER, S. R. International rules for seed testing. **Seed science and technology**, vol 13, n 2, p. 299-355, 1985.

DURRANT, M. J. e LOADS, A. H. The effect of pellet structure on the germination and emergence of sugar-beet seed. **Seed Science Technonology**. v. 14, p. 343-353, 1986.

ENNIS, B. Agglomeration and size enlargement - Session summary paper. **Powder Technology**. v. 88, p. 203-225, 1996.

ERGUM, S. **Chemical Engineering Progress**. vol.48, p.89, 1952.

FANTINATTI, J. B.; USBERTI, R.; BROD, F. P. Isotermas de sorção de sementes de *Eucaliptus grandis* e *Pinus taeda*. **Revista Brasileira de Sementes**; vol. 27, n. 2, p. 06-11, 2005.

FARIA, L. J. G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa orellana* L.) em leito fixo.** 1998. 251p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1998.

- FARIA, L. J. G.; COSTA, C. M. L.; ROCHA, S. C. S. Determination and analysis of desorption isotherms and isosteric heats of annatto (*Bixa orellana* L.) seeds. **Drying'98**, Greece, v. C, p. 2041-2048, 1998.
- FASINA, O.; SOKHANSANJ, S. TYLER, R. Thermodynamics of moisture sorption in alfalfa pellets. **Drying Technology**, v. 15, p. 1553-1570, 1997.
- FELICETTI, M. A.; AGUIAR, M. L.; COURY, J. R. Forças de Adesão em materiais particulados. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. **Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Suprema, 2009, p. 30-57.
- FELIPE, C. A. S.; ROCHA, S. C. S. Prediction of Minimum Fluidization Velocity of Gas-Solid Fluidized Beds by Pressure Fluctuation Measurements – Analysis of the Standard Deviation Methodology. **Powder Technology**. 174, p. 104-113, 2007.
- FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, 2. Ed., New York: Marcel Dekker, 1993.
- FERRO-FONTAN, C; CHIRIFE, J.; SANCHO, E.; IGLESIAS, H. A. Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 1590-1594, 1982.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSON, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 670p., 1982.
- FRANCISCO, F. G.; USBERTI, R.; TONELI, J. T. C. L. Ajuste de isotermas de sementes de cultivares de feijoeiro. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 29, n. 1, p. 35-39, 2007.
- FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partícula. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. (Coords.). **Tópicos especiais em secagem**. São Carlos, UFSCar, p. 253-293., Cap. 7, 1992.
- FURMANIAK, S. TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 528-535, 2007.
- GAUTHIER, D., ZERGUERRAS, S., FLAMANT, G. Influence of the particle size distribution of powders on the velocities of minimum and complete fluidization. **Chemical Engineering Journal**, vol. 74, p.181, 1999.
- GELDART, D. **Gas Fluidization Technology**, John Wiley: New York, 1986.
- GELDART, D. Types of gas fluidization. **Powder Technology**, 7 p. 285-292, 1973.
- GELDART, D.; BAEYENS, J. The design of distributors for gas-fluidized beds. **Powder Technology**, vol. 42, p. 67-78, 1985.
- GIRIMONTE, R.; FORMISANI, B. The minimum bubbling velocity of fluidized beds operating at high temperature. **Powder Technology**, V. 189, p. 74-81, 2009.
- GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13 ed. Piracicaba: Nobel, 1990.

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

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S. ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73-83, 2008.

GRACE, J.R. **Handbook of multiphase Systems.** Editado por HETSRONI, G., Hemisphere Publishing Corporation: Nova York, 1982.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **J. Res. of the Nat. Bur. of Stand. - A. Phys & Chem**, v. 81A, n.1, p. 89-96, jan./feb. 1977.

GUIGNON, B.; DUQUENOY, A.; DUMOULIN, E. D. Fluid bed encapsulation of particles: principles and practice. **Drying Technology**, v. 20, n. 2, p. 419-447, 2002.

GUSMÃO, S. A. L.; GUSMÃO, M. T. A.; SILVESTRE, W. V. D.; LOPES, P. R. A. Caracterização do cultivo de jambu nas área produtoras que abastecem a grande Belém. **Horticultura Brasileira**, fortaleza, v. 23, n. 2, 2005.

HAIDER, A; LEVENSPIEL, O. Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and NonSpherical Particles. **Powder Technology**, v.58, p.63, 1989.

HALL, C. W. Problems of humidity and moisture in agriculture. In: WEXLER, A. (Ed.) **Humidity and moisture: measurement and control in science and industry.** London: Chapman & Hall, v. 2, p. 87-94, 1965.

HENAO, J. D.; QUEIROZ, M. R.; HAJ-ISA, N. M. A. Umidade de equilíbrio de café cereja descascado baseada em métodos estático e dinâmico. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 470-476, 2009.

HERDY, G. V. H. e CARVALHO, A. P. **Ação do Espilantol (Extraído do Jambu) sobre atividade elétrica do coração do Coelho.** Eletrocardiograma Experimental. Arq. BRÁS. Cardiol. , 43 p. 315-320, 1984

HINES, A. L.; MADDIX, R. N. **Mass transfer: fundamentals and applications.** New Jersey: Prentice-Hall, 1985.

HOLBIG, L. S. **Recobrimento e condicionamento fisiológica de sementes de cebola e cenoura.** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Sementes). Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2007.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effects of temperature on water sorption isotherms of food materials. **Journal of Food Engineering**, v. 11, p. 109-116, 1976.

IGUEDJAL, T.; LOUKA, N.; ALLAF, K. Sorption isotherms of potato slices dried and texturized by controlled sudden decompression. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 180-190, 2008.

INSTITUTO Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, v. 1, 1985.

ISTA, International seed testing. **Handbook of vigour test methods**. 72p. Zürich, Switzerland, 1981.

JOIBOON, P.; PRACHAYAWARAKORN, S.; DAVAHASTIN, S.; SOPONRONNARIT, S. Effects of fluidized bed drying temperature and tempering time on quality of waxy rice. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 517-524, 2009.

JONG, J. A. H.; HOFFMANN, A. C.; FINKERS, H. J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress**, v. 95, n. 4, p. 25-34, 1999.

KAWAI, S. Granulation and drying of powder or liquid materials by fluidized-bed technology. **Drying Technology**. v. 11, n. 4, p. 719-731, 1993.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, p. 139-147, 2006.

KELESSIDIS, V. C. MAGLIONE, R. Modeling rheological behavior of bentonite suspensions as Casson and Robertson-Stiff fluids using Newtonian and true shear rates in Couette viscometry. **Powder Technology**, v. 168, p. 134-147, 2006.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: designs and analyses**. New York: Marcel Dekker, 1987.

KITIC, D. *et al.* Theoretical prediction of water activity of standard salt solutions at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.

KLEINBACH, E.; RIEDE, Th. Coating of solids. **Chemical Engineering and Processing**. v. 34, p. 329-337, 1995.

KNEULE, F. **El secado**. Bilbao: Urmo, 1976. Tomo I. (Enciclopedia de la Tecnología Química: Técnica de Procesos de las Industrias Químicas e Derivadas).

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W. G.; GREIGER, R. A. Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, p. 2341-2352, 1976b.

KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. Kinetics of granulation process during coating of tablets in a spouted bed. **Chemical Engineering Science**, v.44, p.1627-1636, 1989.

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

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

LIMA, R. M.; COSTA, C. M. L. ; FARIA, L. J. G. Isotermas de Adsorção de Umidade de Sementes de Urucum (*Bixa orellana* L.): Obtenção Experimental e Ajuste a Modelos Matemáticos. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, Campina Grande, v. 5, p. 23-30, 2000.

LIPPENS, B. C.; MULDER, J. Prediction of the Minimum Fluidization Velocity, **Powder Technology**, vol. 75, p.67, 1993.

LIU, L.; GOU, Q. X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 673-695, 2001.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 3 ed. New York: Chapman e Hall, 1991.

LUCAS A.; ARNALDOS, J.; CASAL, J. e PUIGJANER, L. **High temperature incipient fluidization in mono and polydisperse systems**. Chemical Engineering Communication, vol 41, pp. 121 – 132, 1986.

LUCAS, K. B. C.; ATAÍDE, C. H.; LIMA, F. F. L.; BARROZO, M. A. S. **Inoculação de sementes de soja e recobrimento com micronutrientes em leito de jorro**. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2000. Anais do XIII COBEQ, Águas de São Pedro-SP, 2000. (suplemento CD-ROM).

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

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**. v. 28, p. 109-119, 1996.

MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja**. 2006. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2006.

MARCOS FILHO, J. Germinação. In: _____. **Fisiologia de sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: FEALQ, 2005. p. 197-252.

MARCOS FILHO, J. Teste de envelhecimento acelerado. In: KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇANETO, J. B. **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina: ABRATES, 1999, p.3.1-3.24.

MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. **Journal of Food Engineering**. v. 7, p. 63-78, 1988.

MARQUES, F. M. C. **Caracterização dos Regimes de Fluidização Através de Flutuação de Pressão no Leito**. 2004. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2004.

MATOS, R. A.; ANADÓN, C. E. L. **Evaluacion de modelos matematicos de isothermas de sorcion en oca (*Oxalis tuberosa mol*), olluco (*Ullucus tuberosus loz*) y algunos derivados.** In: I Congresso Ibero-Americano de Ingenieria de Alimentos, Campinas, Brasil, tomo I, pp. 260-273, 1995.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p.157-165, 2003.

MEDEIROS, E. M. **Revestimento de sementes de cenoura (*Daucus carota L.*) durante o beneficiamento**, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Sementes). Pelotas: UFPel – Faculdade de Agronomia, 2002.

MEDEIROS, E. M.; BAUDET, L.; PERES, W. B.; PESKE, F. B. Recobrimento de sementes de cenoura com aglomerantes em diversas proporções e fungicida. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, n. 3, p. 94-100, 2006.

MEDEIROS, U. K. L.; GURGEL, A. R.; ANDRADE JÚNIOR, W. M.; XAVIER, C. H.; ARAÚJO, A. A. L.; MAGALHÃES, M. M. A.; MEDEIROS, M. F. D. **Mudanças nas propriedades físicas dos grãos de feijão verde durante o processo de secagem em leito de jorro – efeitos sobre o comportamento fluidodinâmicos e quebra dos grãos.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005. Anais do VI COBEQ-IC, Campinas-SP, 2005. (suplemento CD-ROM).

MELO, K. C. **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água.** 2008. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

MENKOV N. D. Moisture sorption isotherms of lentil at several temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 44, p. 205-211, 2000a.

MENKOV N. D. Moisture sorption isotherms of vetch seeds at four temperatures. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 76, p. 373-380, 2000b.

MENKOV N. D. Sorption equilibrium moisture content of the seeds of several tobacco varieties. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 72, p. 347-353, 1999.

MENKOV, N. D. Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures. **Journal of Food Engineering**. Vol. 45, p. 189-194, 2000.

MESSE, J. Y. **ThermExcel**. Issy Les Moulineaux: n. 45188030600019, 2003. Disponível em: <<http://www.thermexcel.com/english/index.htm>>. Acesso em: 17/10/2009.

MILONE, G; ANGELINE, F. Estatística Aplicada, São Paulo: Editora Atlas S.A., 281p., 1995.

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

MORAES, M. A.; ROSA, G. S.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple fuji and galic. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 43, p. 1824-1831, 2008.

MOREIRA, M. F. P. **Secagem de Gel Agar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, 2000.

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

MOREIRA, V. M. T. S. **Convulsões Induzidas pelos extratos brutos do Jambu, *Spilanthes oleracea* Jack: Um modelo experimental de epilepsia generalizada**. (Dissertação de Mestrado). São Paulo: Escola Paulista de Medicina, 60p., 1990.

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

NASCIMENTO, F. R. GOMES, A. P. S.; ALMEIDA, M. M.; SILVA, G. F. Fluidodinâmica de uma mistura de partículas em leito fluidizado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 3, n. 1, p. 7-12, 2001.

NATURA COSMÉTICOS S.A. Rua Amador Bueno 491, Santo Amaro, 04752-900, São Paulo-SP. **A process of preparing jambu extract, use of said extract, cosmetic compositions comprising thereof and cosmetic products comprising said cosmetic compositions**. 2005. PI0500886-7. World Intellectual Property Organization (WIPO), Geneva, Switzerland.

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

NIENOW, A. W.; ROWE, P. N. Particle Growth and coating in gas-fluidized beds. In: DAVIDSON, J. F.; CLIFT, R. HARRISON, D. (Ed.) **Fluidization**. 2 ed., New York, Academic Press, p. 563-594. 1985.

NUNES, E. C. A.; SEIDL, P. R.; FABRIANI, A. C. R. Uma proposta de metodologia para otimização de processos químicos. **Revista de Química Industrial**, n. 695, jan/mar., 1994.

OKOS, M. R. *et al.* Food dehydration. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Eds.) **Handbook of Food Engineering**. New York, Marcel Dekker, p. 437-562, 1992.

OLÁH, A.; VANCISO, G. J. Characterization of adhesion at solid surfaces: development of an adhesion-testing device. **European Polymer Journal**. V. 41, n. 12, p. 2803-2823, 2005.

OLIVEIRA, A. P., BRUNO, R. L. A.; ALVES, E. U. Germinação e vigor de sementes peletizadas de tomate. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 6, n. 2, p. 280-284, 2002.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption characteristics of microalgae (*Spirulina platensis*). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 01, p. 189-197, 2009.

OLIVEIRA, J. A.; PEREIRA, C. E.; GUIMARÃES, R. M.; VIEIRA, A. R.; SILVA, J. B. C. Efeitos de diferentes materiais de peletização na deterioração de sementes de tomate durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 25, n. 2, p. 20-27, 2003.

OWER, E.; PANKURST, R.C. **The measurement of flow**. 5 ed. New York: Pergamon. Press, p.51-54, 1977.

PAGANO, A. M.; MASCHERONI, R. H. Sorption isotherms for amaranth grains. **Journal of Food Engineering**, vol. 67, p. 441-450, 2005.

PALIPANE, K. B.; DRISCOLL, R. H. Moisture sorption characteristics of in-shell macadamia nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 18, p. 63-76, 1992.

PEREIRA, T. S. **Secagem do resíduo sólido da fase inicial da fabricação da cerveja visando seu aproveitamento na elaboração de ração para frango de corte**. 2004. 172p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.

PIETSCH, W. Size enlargement by agglomeration. In: FAYED, M. E.; OTTEN, L. (Ed.) **Handbook of powder Science and Technology**. New York, Chapman & Hall, p. 202-531, 1997.

POLTRONIERI, M. C., MULLER, N. R. M. e POLTRONIERI, L. S. **Recomendações para produção de Jambu: Cultivar Nazaré**. Embrapa – Circular Técnica, n. 11, dezembro, 2000.

POLTRONIERI, M. C., POLTRONIERI, L. S. e MULLER, N. R. M. **Jambu (*Spilanthes oleracea*, L.) visando resistência ao carvão (*Thecaphora spilanthos*)**. Programa de melhoramento genético e de adaptações de espécies vegetais para a Amazônia Oriental. Belém, 1999, 137p (Embrapa – Amazônia Oriental. Documentos, 16).

PONT, V. SALEH, K.; STEINMETZ, D.; HÉMATI, M. Influence of the physicochemical properties on the growth of solid particles by granulation in fluidized bed. **Powder Technology**, v. 120, p. 97-104, 2001.

POPINIGIS, F. **Fisiologia da semente**. Brasília, DF.: AGIPLAN, 1977.

PRADO, M. M.; SARTORI, D. J. M. Moisture desorption of seeds having mucilage coating. **Biosystems Engineering**, v. 103, p. 187-197, 2009.

QUEIROGA, V. P.; DURAN, J. M.; SANTOS, J. W.; QUEIROGA, D. A. N. Efeito do recobrimento de sementes de algodão sobre sua qualidade fisiológica. **Rev. Bras. Ol. Fibrós.**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 131-137, 2007.

RAMSEWAK, R.S.; ERICKSON, A. J.; NAIR, M. G. Bioactive N-isobutylamides from the flower buds of *Spilhanthes acmella*. **Phytochemistry**, v. 51, p. 729-732, 1999.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C., GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isotérico de sorção do feijão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.

REZENDE, F. A. **Revestimento de grânulos farmacêuticos em leito fluidizado**. 2007. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Ribeirão Preto: USP, 2007.

RIBEIRO, J. A.; OLIVEIRA, D. T.; PASSOS, M. L.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures to discriminate the equilibrium moisture equation for *Bixa orellana* seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 63-68, 2005.

- RICHARDSON, J. B. In fluidization and particulate systems. In: DAVIDSON, J. F. e HARRISON, H. **Fluidization**. New York: Academic Press, 1971.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering Properties of Foods**. New York: Academic Press, 2005, 3ed, p. 239-326.
- ROCHA, S. C. S.; TARANTO, O. P.; MORIS, V. A. S. Recobrimento de partículas em leito de jorro e fluidizado. In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. **Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Suprema, 2009, p. 131-163.
- ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption properties of chitosan. **Food Science and Technology**, v. 43, p. 415- 420, 2009.
- SAKAI, C. R.; ATAÍDE, C. H. **Estudo Experimental do recobrimento de esferas em leito fluidizado**. In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2000. Anais do XIII COBEQ, Águas de São Pedro-SP, 2000. (suplemento CD-ROM).
- SALEH, K.; STEINMETZ, D.; HEMATI, M. Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration. **Powder Technology**, v. 130, p.113-123, 2003.
- SANTANA, E. B. (2008), **Análise do comportamento fluidodinâmico de semente de linhaça (*linum usitatissimum* l.) em leito móvel**. 2008. 69p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em engenharia Química) Universidade Federal do Pará.
- SARAVACOS, G. D. Mass Transfer Properties of Foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering Properties of Foods**. New York: Academic Press, 2005, 3ed, p. 239-326.
- SAXENA, S. C.; VOGEL, G.J. The Measurement of Incipient Fluidization Velocities in a Bed of Coarse Dolomite at Temperature and Pressure, **Trans. Inst. Chemical Engineering** vol. 14, p.59, 1977.
- SCHAAFSMA, S. H.; KOSSEN, N. W. F.; MOS, M. T.; BLAUW, L.; HOFFMANN, A. C. Effects and control of humidity and particle mixing in fluid-bed granulation. **AIChE Journal**. v. 45, n. 6. 1999.
- SCHAAFSMA, S. H.; VONK, P.; SEGERS, P.; KOSSEN, N. W. F. Description of agglomerate growth. **Powder technology**. v. 97, p. 183-190, 1998.
- SCHERER, R.; GODOY, H. T. Antioxidant activity index (AAI) by the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. **Food Chemistry**, v. 112, p. 654-658, 2009.
- SciFinder Scholar**, Portal de periódicos Capes. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp?end=paginalnicial/novidades/CAS/cas.htm>>, com acesso em 23 de março de 2009.
- SCOTT, J. M. Seed Coatings and Treatments and Their Effects on Plant Establishment. In: BRADY, N. C. (Ed.) **Advances in Agronomy**. vol.42 p. 43-83, 1989.

SENADEERA, W.; BHANDARI, B. R.; YOUNG, G.; BANDU, W. Methods for effective fluidization of particulate food materials. **Drying Technology**, vol. 18, n. 7, p. 1537-1557, 2000.

SEVILLE, J. P. K., WILLETT C. D.; KNIGHT, P. C., Interparticle forces in fluidization. **Powder Technology**, v. 113 p. 261-268. 2000.

SHARMA, P.; SINGH, R. R. B.; SINGH, A. K.; PATEL, A. A.; PATIL, G. R. Sorption isotherms and thermodynamics of water sorption of ready-to-use *Basundi mix*. **Food Science and Technology**, v. 42, p. 441-445, 2009.

SILVA, D. P. **Estudo do comportamento fluidodinâmico da celulose microcristalina em leito fluidizado**. 2000. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

SILVA, J. B. C.; SANTOS, P. E. C.; NASCIMENTO, W. M. Desempenho de sementes peletizadas de alface em função do material cimentante e da temperatura de secagem dos péletes. **Horticultura Brasileira**. V. 20, n. 1, p. 67-70, 2002.

SILVA, J.B.C. **Avaliação de métodos e materiais para peletização de sementes**. 1997. 127p. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1997.

SILVA, O. S. **Desenvolvimento do Processo de Recobrimento e Secagem de Microgrânulos em Leito Fluidizado**. 2003. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2003.

SILVA, O. S.; ROCHA, S. C. S.; MARSAL, S. C. The influence of the moisture content of microcrystalline cellulose on the coating process in a fluidized bed. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. V. 21, n. 2, p. 325-333, 2004.

SOLÍS-MORALES, D.; SÁENZ-HERNÁNDEZ, C. M.; ORTEGA-RIVAS, E. Attrition reduction and quality improvement of coated puffed wheat by fluidized bed technology. **Journal of Food Engineering**, v. 93, p. 236-241, 2009.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, (Topics in chemical engineering, v. 3), 1986.

SURFACE MEASUREMENT SYSTEMS, UK. **DVS Technique**. Disponível em: < http://www.thesorptionssolution.com/Products_DVS_Advantage_Instrument.php >. Acesso em: 18 março 2010.

TABIL Jr., L.; SOKHANSANJ, S. e TYLER, R. T. Performance of different binders during alfalfa pelleting. **Canadian Agricultural Engineering**. v. 39, n. 1, p. 17-23, 1997.

TAQUEDA, M. E. S.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. Planejamento e análise estatística de experimentos aplicados ao beneficiamento de produtos naturais. In: FARIA, L. J. G. e COSTA, C. M. L. (Coords.). **Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais**. Belém, UFPA/NUMA/POEMA, p. 205-219, 1998. (Série Poema, 7).

TAYLOR, A. G.; ALLEN, P. S.; BENNET, M. A.; BRADFORD, K. J.; BURRIS, J. S. e MISRA, M. K. Seed enhancements. **Seed Science Research**. v. 8, p. 245-256, 1998.

TAYLOR, A. G.; HARMAN, G. E. Concepts and Technologies of Selected Seed Treatments. In: COOK, R. J.; ZENTMYER, G. A.; COWLING, E. B. (Ed.). **Annual Review of Phytopathology**, vol. 28 p.321-339, 1990.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JR., V.; PEDRO, M. A. M.; GABAS, A. L. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 2, p. 297-303, 2005.

TEUNOU, E.; PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 325-340, 2002.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 252-264, 2007.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 365-371, 2004.

TSAMI, E.; MOROULIS, Z. B. MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. Heat of sorption of water in dried fruit. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 25, p. 350-359, 1990.

TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S., Water Vapour Adsorption Properties of Fuzzy and Starch-Coated Cottonseeds. **Biosystems Engineering**, v. 83, n. 2, p. 175-184, 2002.

VALENTE, M. C. C.; SANTANA, E. B.; FARIA, L. J. G.; COSTA, M. M. L. **Análise do processo de secagem de sementes de linhaça (*Linum usitatissimum*, L.) em leito fluidizado**. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, out, p. 291, 2009 (Resumo).

VAN DEN BERG, C., BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems. In: Rockland, L.B., Stewart, F. (Eds.), **Water Activity: Influence on Food Quality**. Academic Press, New York, p. 147-177, 1981.

VÁQUINO, H. A.; SIMAL, S.; CLEMNTE, G.; MULET, A.; BOM, J. Water sorption for mango (*Mangifera indica* L. cv. TommyAtkins) at different temperature and isosteric heats. **16th International Drying Symposium**, India, p. 9-12, 2008.

VARGENS; H. S.; COSTA, C. M. L.; MAIA, J. G .S.; FARIA L. J. G. **Análise do processo de secagem em leito fluidizado de folhas e ramos finos de *piper aduncum***. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008. Anais do XVII COBEQ, Recife-PE, 2008. (suplemento CD-ROM).

VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M. **Teste de vigor em sementes**. Jaboticabal: FUNEP, 1994.

VONK, P.; GUILLAUME, C. P. F.; RAMAKER, J. S.; VROMANS, H.; KOSSEN, N. W. F. Growth mechanisms of high-shear pelletisation. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 157, p. 93-102, 1997.

VULPI, T. S.; MORAIS, C. P. M.; TRINDADE, A. P. F.; LIMA, M. C. H. P.; VELOZO, L. S. M. Análise do óleo essencial dos diferentes órgãos de *Acmella ciliata* Kunth (Asteraceae). **Revista Brasileira de Biociência**, v. 5, p. 1128-1130, 2007.

WANI, A. A.; SOGI, D. S.; SHIVHARE, U. S.; AHMED, I.; KAUR, D. Moisture adsorption isotherms of watermelon seeds and kernels. **Drying Technology**. V. 24, p. 99-104, 2006.

WAUGHON, T. G. M. **Caracterização e processamento do resíduo fibrosos gerados na industrialização do suco de abacaxi**. 2006. 58p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

WEN, C. Y.; YU, Y. H. A Generalized Method for Predicting the Minimum Fluidization Velocity, **AIChE Journal**, vol. 12, p. 610, 1966.

WERNER, S. R. L.; JONES, J. R.; PATERSON, A. H. J.; ARCHER, R. H.; PEARCE, D. L. Air-suspension coating in the food industry: Part II – micro-level process approach. **Powder Technology**, v. 171, p. 34-45, 2007.

WEXLER, A.; HASEGAWA, S. Relative humidity - temperature range of 0 to 50 °C. **J. Res. NBS**, v. 53, p. 19, 1954.

YAMAUCHI, M e CHUONG, P.V. Rice seedling establishment as affected by cultivar, seed coating with calcium peroxide, sowing depth, and water level. **Field Crops Research**. V. 41, n. 2, p. 123-134, 1995.

YOUNG, J. F. Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review. **J. Appl. Chem.** v. 17, p. 241-245, 1967.

APÊNDICE A

Tabela A1. Valores de Xe e aw para a adsorção de umidade de sementes de jambu *in natura* a 20, 30 e 40°C

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C	
Xe (%bs)	aw (adim.)	Xe (%bs)	aw (adim.)	Xe (%bs)	aw (adim.)
4,26	0,150	3,53	0,161	1,58	0,078
4,53	0,165	3,64	0,201	2,26	0,171
5,12	0,274	4,03	0,231	2,61	0,207
6,33	0,380	4,17	0,264	4,16	0,336
7,29	0,474	4,18	0,326	4,70	0,439
8,96	0,608	4,24	0,349	5,93	0,554
9,64	0,633	5,30	0,413	8,53	0,664
10,35	0,662	5,41	0,469	9,49	0,722
10,64	0,674	6,43	0,547	15,61	0,840
11,11	0,692	7,14	0,580	17,83	0,879
11,41	0,705	8,43	0,657	21,36	0,905
11,91	0,734	12,51	0,793	22,79	0,916
13,60	0,773	14,90	0,816		
19,88	0,868	17,88	0,873		
20,69	0,884	18,38	0,881		
24,54	0,916	18,62	0,884		
26,66	0,922	18,84	0,890		
29,81	0,936	19,23	0,897		
31,05	0,946	21,27	0,905		
		22,01	0,917		

Tabela A2. Valores de Xe e aw para a dessorção de umidade de sementes de jambu *in natura* a 20, 30 e 40°C.

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C	
Xe (%bs)	aw (adim.)	Xe (%bs)	aw (adim.)	Xe (%bs)	aw (adim.)
5,68	0,173	4,50	0,150	3,43	0,192
5,86	0,229	5,10	0,232	4,27	0,225
6,11	0,258	5,45	0,308	5,44	0,353
7,31	0,334	5,69	0,370	5,73	0,403
7,82	0,372	6,25	0,385	6,13	0,446
8,07	0,398	6,39	0,404	6,65	0,515
8,35	0,436	7,31	0,447	8,10	0,607
8,87	0,485	7,87	0,486	10,01	0,710
10,21	0,569	8,17	0,488	12,12	0,774
10,86	0,603	9,09	0,552	15,86	0,864
11,39	0,649	10,24	0,644	22,79	0,916
12,28	0,666	11,77	0,738		
13,14	0,718	13,46	0,748		
15,46	0,795	14,11	0,770		
17,37	0,814	14,28	0,782		
19,37	0,859	16,95	0,822		
24,41	0,917	18,59	0,874		
25,66	0,917	18,90	0,872		
29,81	0,936	21,02	0,904		

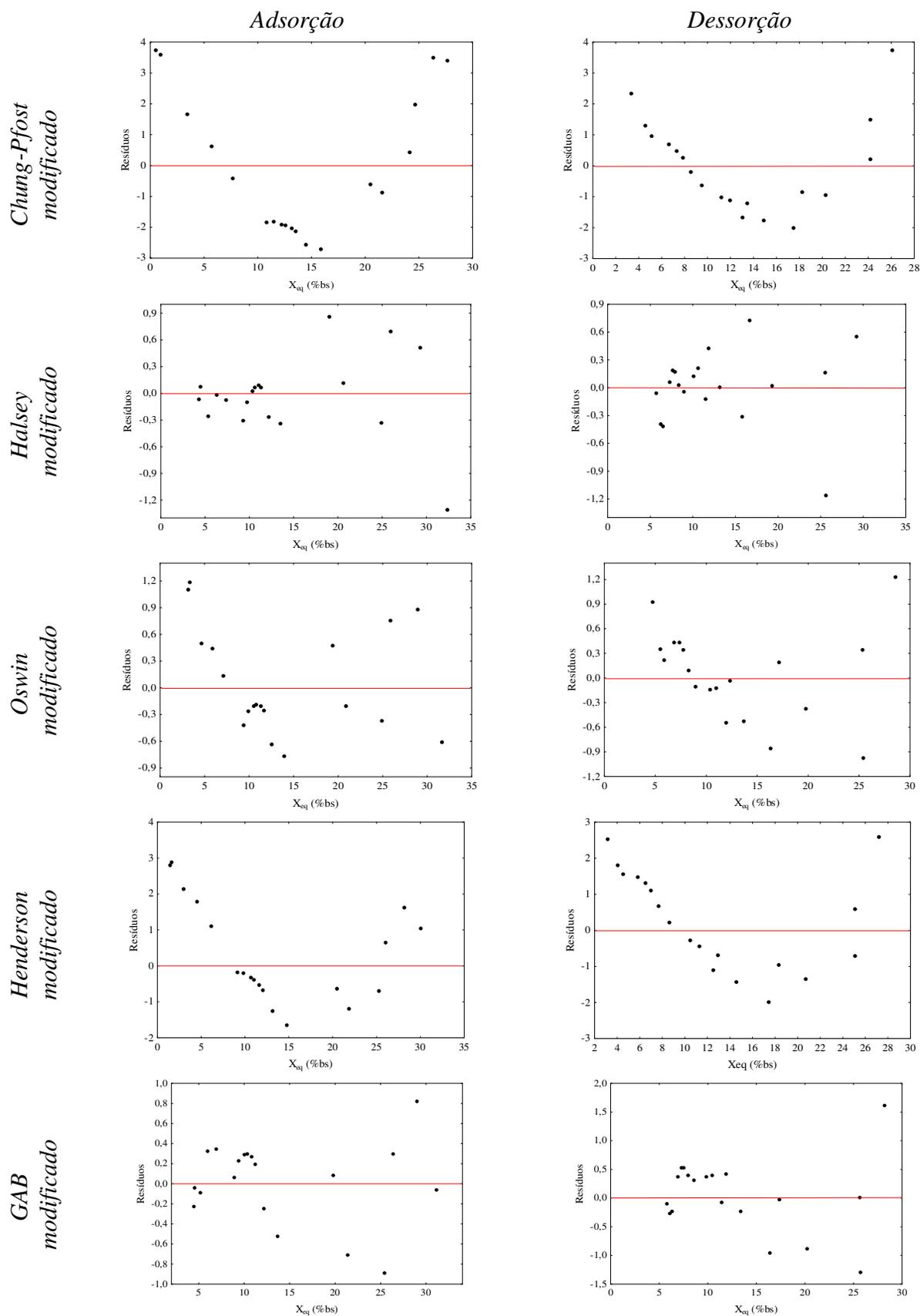


Figura A1. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isothermas de adsorção e dessorção a 20°C de sementes de jambu *in natura*

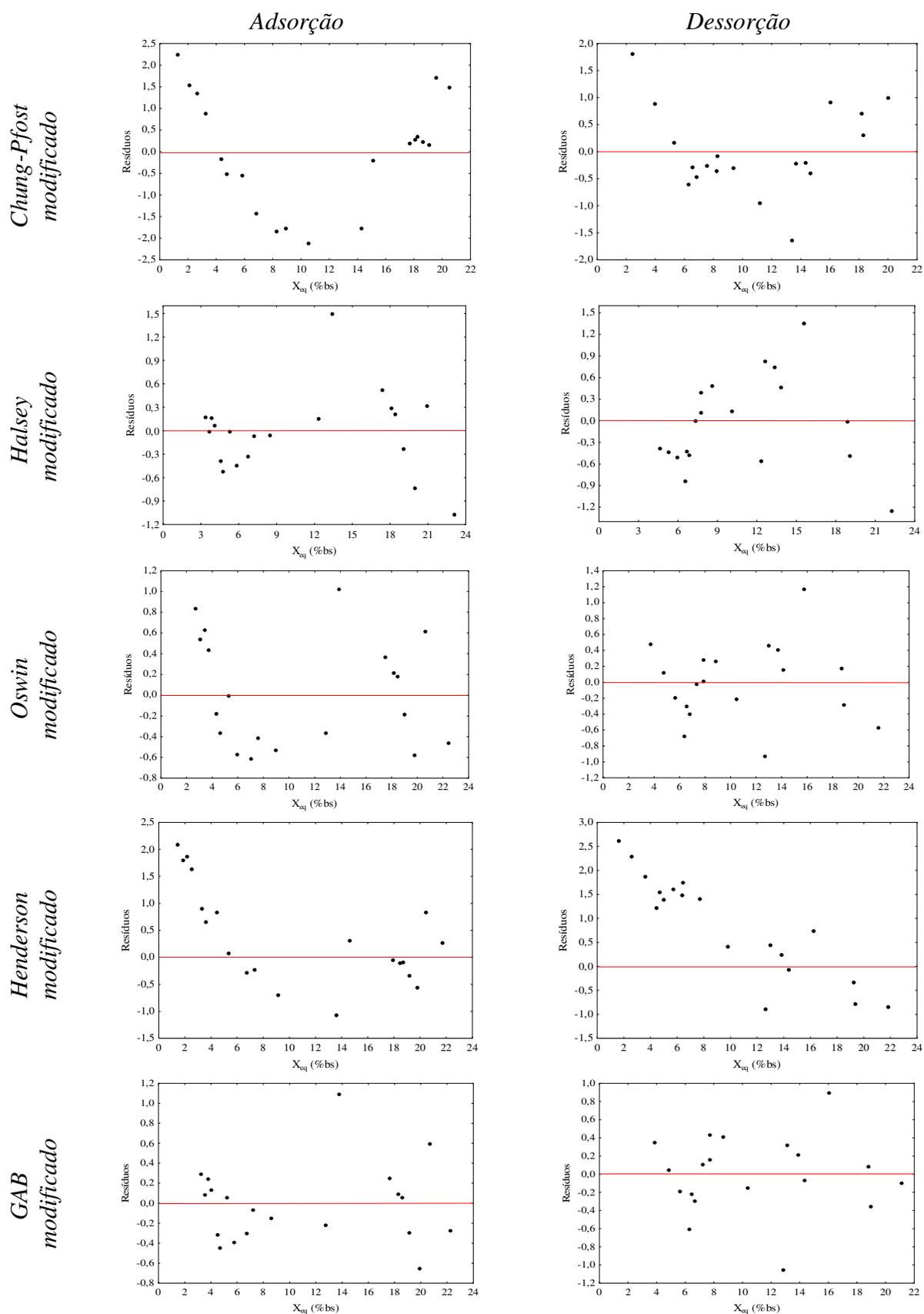


Figura A2. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isothermas de adsorção e dessorção a 30°C de sementes de jambu *in natura*

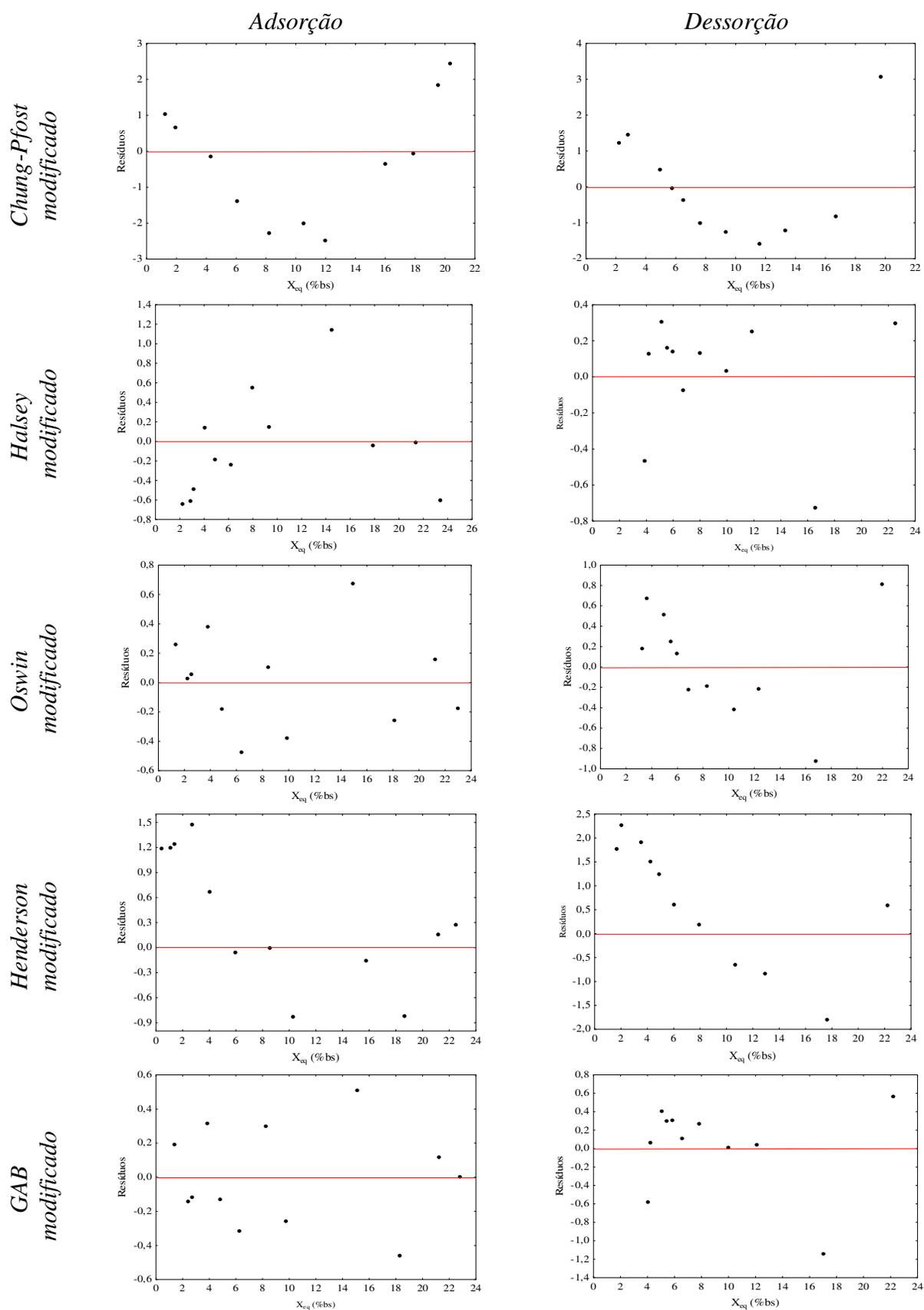


Figura A3. Distribuição de resíduos dos modelos matemáticos utilizados para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção a 40°C de sementes de jambu *in natura*

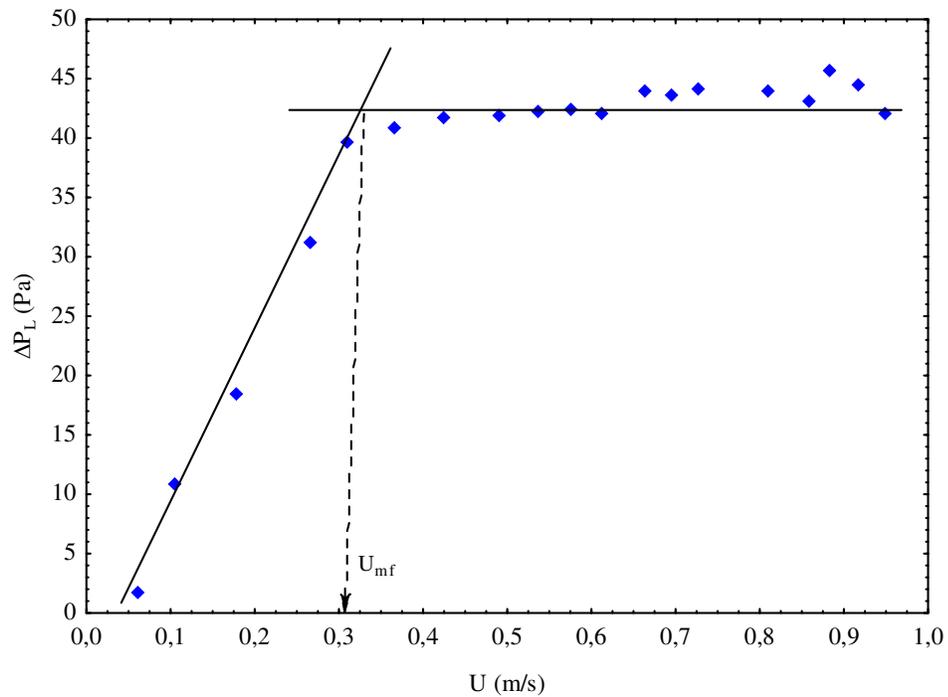


Figura A4. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 150g

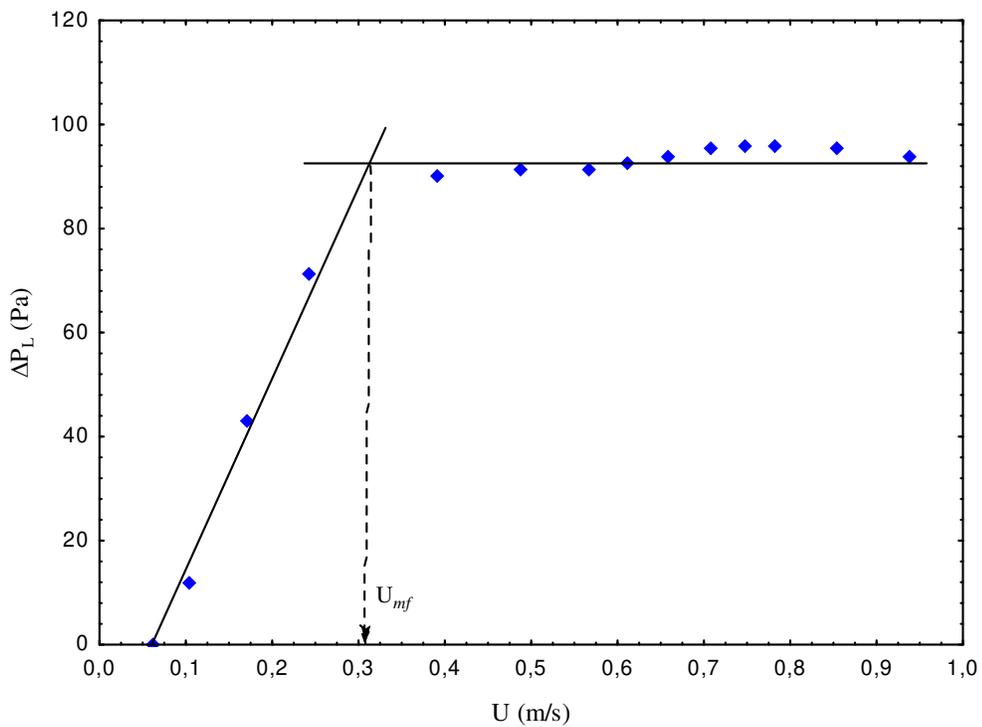


Figura A5. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 300g

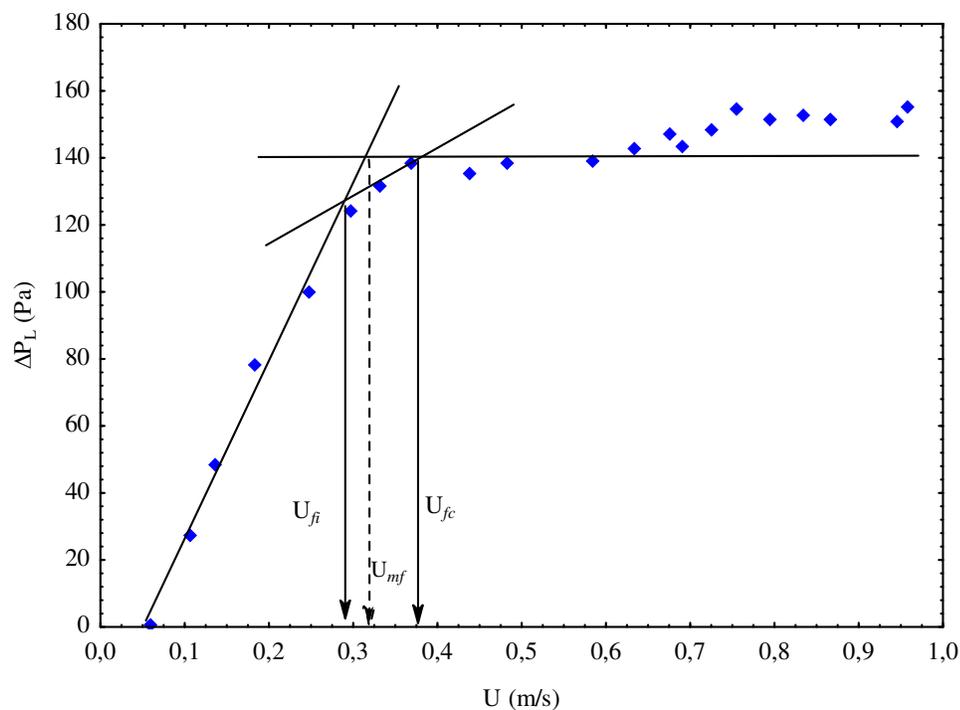


Figura A6. Curva de fluidização para sementes de jambu com carga de 500g

Tabela A3. Estimativa dos efeitos para a variável de resposta X_f/X_o

Efeitos	Valores estimados +/- erro
X_1 : Tg	-0,505 +/- 0,026
X_2 : t	0,058 +/- 0,026
X_3 : War	-0,002 +/- 0,026
X_1X_2	0,023 +/- 0,026
X_1X_3	0,019 +/- 0,026
X_2X_3	-0,083 +/- 0,026
$X_1X_2X_3$	0,032 +/- 0,026
Grande média	0,504 +/- 0,013

Tabela A4. Estimativa dos efeitos para a variável de resposta G

Efeitos	Valores estimados +/- erro
X_1 : Tg	- 0,432 +/- 1,597
X_2 : t	-1,807 +/- 1,597
X_3 : War	-1,182 +/- 1,597
X_1X_2	-2,814 +/- 1,608
X_1X_3	-1,189 +/- 1,608
X_2X_3	-0,864 +/- 1,608
$X_1X_2X_3$	-0,515 +/- 1,608
Grande média	94,402 +/- 0,797

Tabela A5. Estimativa dos efeitos para a variável de resposta IVG

Efeitos	Valores estimados +/- erro
X_1 : Tg	19,32 +/- 2,21
X_2 : t	-19,77 +/- 2,21
X_3 : War	-0,23 +/- 2,21
X_1X_2	-20,56 +/- 2,21
X_1X_3	2,70 +/- 2,21
X_2X_3	-1,04 +/- 2,21
$X_1X_2X_3$	-3,44 +/- 3,44
Grande média	54,90 +/- 1,10

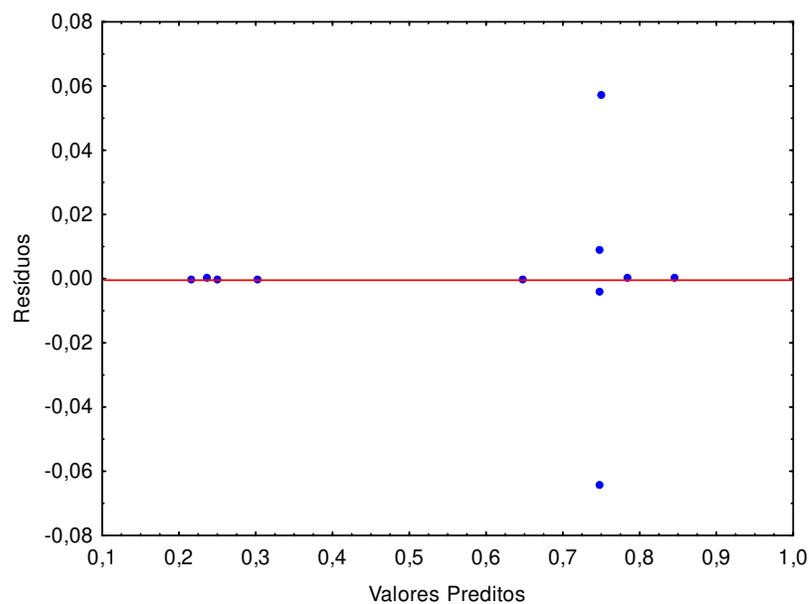
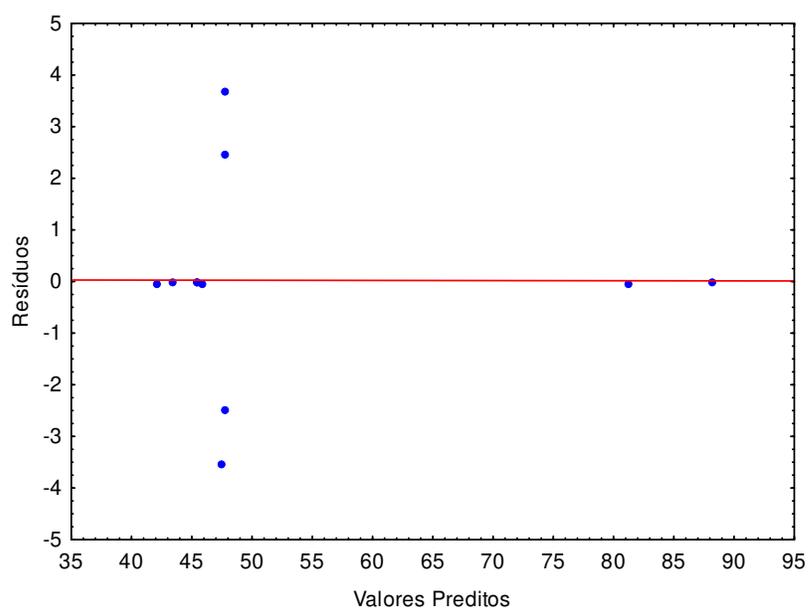
Figura A7. Distribuição dos resíduos para a resposta X_f/X_o 

Figura A8. Distribuição dos resíduos para a resposta IVG