

Melhoria da Transferência de Calor e Massa no Processo Secagem-Ozonização de Trigo

01

Suian José Granella¹, Taise Raquel Bechlin², Divair Christ²

RESUMO

A secagem é um processo crucial para preservação dos produtos agrícolas durante o período de armazenamento. Deste modo, o objetivo deste estudo foi determinar o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação em sementes de trigo submetidas ao processo de secagem-ozonização (PSO). Para isso o gás ozônio foi aplicado junto com o ar de secagem das sementes em diferentes tempos de exposição (15 e 30 min) e diferentes temperaturas do ar de secagem de 30, 40 e 50 °C. O valor do coeficiente de difusão efetivo da secagem das sementes de trigo aumentou com o aumento da temperatura de ar de secagem em ambos os processos estudados. A energia de ativação do PSO foi de 7,82 e 3,88 kJ mol⁻¹, utilizando 15 e 45 min de ozonização, respectivamente, inferiores a secagem controle que obteve o valor de 32,18 kJ mol⁻¹. Assim, pode se dizer que a adição de ozônio ao ar de secagem é eficiente na melhoria da transferência de calor e massa durante o processo de secagem.

Palavras-chave: Processo Secagem-ozonização (PSO), Coeficiente de Difusão Efetivo, Energia de Ativação.

INTRODUÇÃO

A secagem pode ser definida como um processo simultâneo que envolve transferência de energia e massa entre o produto e o ar de secagem, normalmente realizada por convecção forçada de ar quente (Resende et al., 2011). A maioria dos estudos de secagem de produtos agrícolas é definida por testes utilizando uma fina camada de grãos, que é feita pela análise de perdas de massa que ocorrem em uma amostra durante a remoção de

¹Fundação de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Cascavel-Fundetec, BR 277 Trevo São João, Cascavel-PR, suian.granella@fundetec.org.br

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Rua Universitária, Jardim Universitário, 85819-110, Cascavel-PR, cascavel.pgeagri@unioeste.br

água. A redução do teor de água a um nível desejado é altamente essencial para conservar a qualidade de grãos e sementes.

Outro fator importante nos processos de secagem de produtos agrícolas é o conhecimento das propriedades termodinâmicas. Estas são fontes de informações para projetar equipamentos de secagem, calcular a energia requerida na etapa, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos e estudar os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos (Oliveira et al., 2011)35, 45 and 55 \u00b0C.

Entretanto, a secagem em si não é eficiente para longos períodos de armazenamento necessitando de outros tratamentos efetivos, principalmente na redução de microorganismos. Assim, a ozonização é um método de oxidação para a descontaminação biológica, a qual pode ser aplicado diretamente em produtos agrícolas. Além disso, esse método tem sido relatado como um eficiente agente de inatividade fúngica e controle de micotoxinas associados ao trigo (Chen et al., 2014).

Considerando que a aplicação do ozônio junto com o ar de secagem pode ser uma alternativa para controle e melhoria da qualidade dos produtos agrícolas, é necessário avaliar os efeitos desse processo sobre a energia de ativação e na determinação do seu coeficiente de discussão efetivo. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi descrever o processo de secagem-ozonização (PSO) de sementes de trigo pela determinação do coeficiente de difusão efetivo e análise da energia de ativação.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Armazenagem e Protótipos de Instalações de Secagem (LAPIS) pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Cascavel – PR. As amostras de sementes de trigo (cv IPR Catuara TM), provenientes de produção comercial da região oeste do Paraná, com teor de **água de** 18,6 (% base seca), foram armazenadas a 5 °C até o início dos ensaios.

Um ozonizador com capacidade de 2.000 mg O₃ h⁻¹ foi utilizado para produção do ozônio, utilizando como insumo para produção o ar ambiente. O O₃ gerado foi injetado no silo-secador experimental, constituído de cilindro de PVC (45 x 14,5 cm, altura x diâmetro), preenchido com sementes, as quais foram suspensas a 20 cm da base por meio de uma malha de PVC (Figura 1). O gás ozônio foi injetado nos instantes iniciais do processo de secagem, em diferentes tempos conforme planejamento experimental.

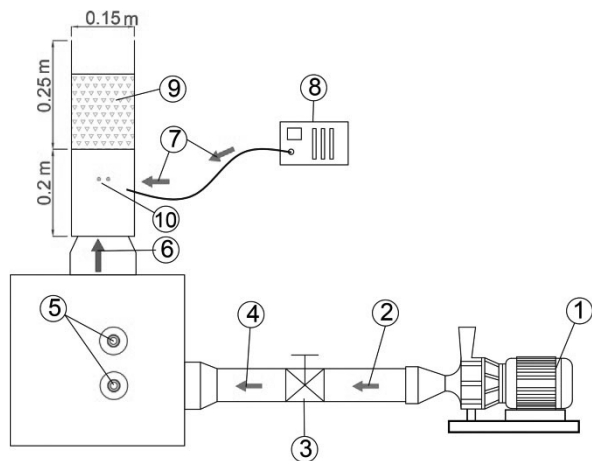


FIGURA 1. Diagrama esquemático mostrando o processo de secagem-ozonização, onde: 1. Motor elétrico; 2, 4. Fluxo de ar natural; 3. válvula; 5. Resistência elétrica; 6. Fluxo de ar quente; 7. fluxo de gás ozônio; 8. Gerador de ozônio; 9. Coluna de grãos; 10. Sensor de temperatura.

Os dois fatores selecionados para avaliação neste trabalho foram o tempo de exposição ao ozônio de 15 e 45 min e a temperatura do ar de secagem de 30, 40 e 50 °C. Além das condições utilizando ar de secagem ozonizado, foram avaliadas ainda três condições de referência em que o ar de secagem insuflado na massa de grãos não recebeu aplicação de ozônio. Assim, um total de nove condições experimentais foram analisadas.

O coeficiente de difusão efetivo (D_{eff}) das sementes de trigo, usado para descrever a perda de água durante o processo de secagem, foi determinado por meio da Eq. 1.

$$\begin{aligned}
 MR &= \frac{U_t - U_e}{U_0 - U_e} \\
 &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp \left[-\frac{\lambda_n^2 \cdot D_{eff} \cdot t}{4} \left(\frac{2}{r_e} \right)^2 \right]
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Onde: D_{eff} coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$), n é o número do termo, t é o tempo de secagem (min), r_e é o raio equivalente das sementes de trigo (m) e λ_n é a raiz da equação de Bessel de zero ordem.

O raio equivalente das sementes de trigo foi de 0,001905 m. O mesmo foi determinado pela medida das dimensões características comprimento (a), largura (b) e espessura (c) de 50 sementes selecionadas aleatoriamente sementes, em mm, utilizando um paquímetro digital, com resolução de 0,01 mm.

$$r_e = \frac{\sqrt[3]{abc}}{2}
 \tag{2}$$

A equação de Arrhenius (Eq. 3) foi aplicada para avaliar o efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão efetivo. Pela sua estrutura, é possível observar que a relação de $\ln(D_{eff})$ como uma função do inverso da temperatura (T^{-1}) fornece uma linha cujo coeficiente angular permite estimar o valor da energia de ativação.

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

em que: D_0 é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases, $8,314$ (kJ $\text{kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}).

Obtendo o valor da energia de ativação determinam-se os diferentes parâmetros termodinâmicos para a secagem de sementes de trigo, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de ativação, de acordo com as Eq. 4, 5 e 6, respectivamente.

$$\Delta h = E_a - RT \quad (4)$$

$$\Delta s = R \left[\ln D_0 - \ln \left(\frac{k_b}{h_p} \right) - \ln T \right] \quad (5)$$

$$G = \Delta h - T\Delta s \quad (6)$$

onde: Δh é a entalpia de ativação específica (J mol^{-1}), Δs é a entropia de ativação específica (J mol^{-1}), G é a energia livre de Gibbs de ativação (J mol^{-1}), k_b é a constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23}$ (J K^{-1}), e h_p é a constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34}$ (J s^{-1}).

Os dados experimentais da secagem de sementes de trigo foram submetidos à análise regressão não-linear pelo método Gauss-Newton e a seleção do modelo mais apropriado para representar os dados experimentais. Para análise do ajuste de cada modelo, as magnitudes do coeficiente de determinação, erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e distribuição dos resíduos foram considerados. Os valores de P e SE foram calculados pelas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores do coeficiente de difusão efetivo obtidos na secagem das sementes de trigo em diferentes temperaturas e tempo de ozonização.

TABELA 1. Coeficientes do modelo Midili e coeficientes da difusão efetiva (D_{eff}) ajustados para diferentes tempos de ozonização e temperaturas de secagem em camada fina de sementes de trigo

Ensaio	Coeficiente de Difusão $D_{eff} \times 10^{-11} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
30 °C	6,1492
40 °C	8,7790
50 °C	13,5682
30 °C e 15 min O ₃	6,8302
40 °C e 15 min O ₃	7,8370
50 °C e 15 min O ₃	8,2668
30 °C e 45 min O ₃	6,9999
40 °C e 45 min O ₃	7,6571
50 °C e 45 min O ₃	7,6932

O valor do coeficiente de difusão efetivo da secagem das sementes de trigo aumentou com o aumento da temperatura de ar de secagem em ambos os processos estudados (Tabela 1). Porém, para o PSO com 15 e 45 min de ozonização a variação do D_{eff} foi menor em comparação com a secagem sem ozônio para as temperaturas de 30 a 50 °C. A dependência do coeficiente de difusão efetivo com a temperatura foi estudada em diferentes produtos agrícola, como soja (Gely e Giner, 2007) quinoa (Torres Irigoyen e Giner, 2017 e germe de trigo (Gilli et al. , 2017) essa dependência pode ser explicada devido ao aumento da temperatura que acelera a difusão molecular, e este efeito é representado pelo aumento do coeficiente de difusão. A variação do coeficiente de difusão efetivo das sementes de trigo (Tabela 1) foi de $6,1492 \times 10^{-11}$ – $13,3568 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a faixa de temperatura de 30 a 50°C para a secagem sem ozônio. Já para o PSO com 15 e 45 min de ozonização a variação foi de $6,8302 \times 10^{-11}$ – $8,2668 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $6,9999$ – $7,6932 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para a faixa de temperatura de 30 a 50°C.

Energia de ativação (E_a) foi calculada a partir da relação entre $\ln(D_{eff})$ e K^{-1} e esta relação está apresentada na Figura 2.

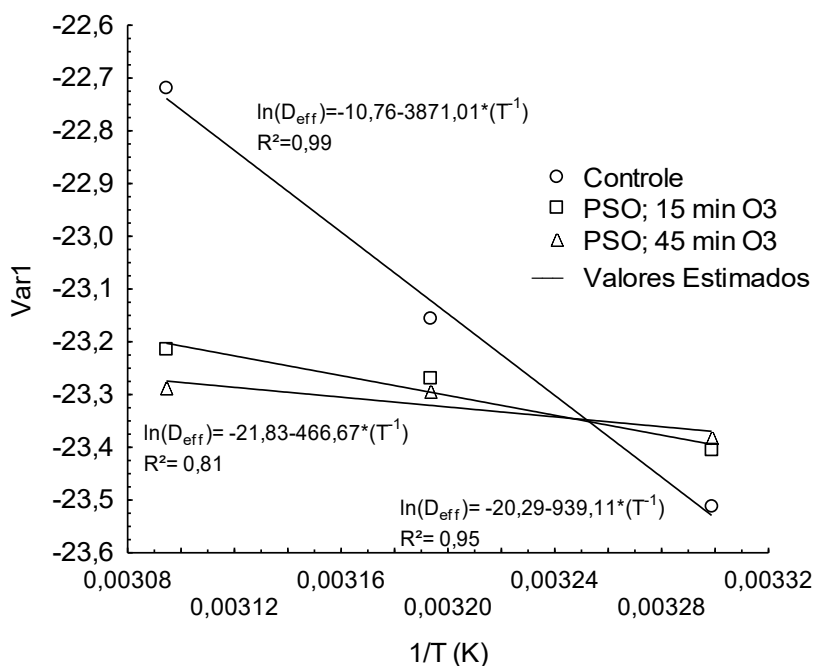


FIGURA 2. Representação de Arrhenius do coeficiente de difusão efetivo em função de diferentes temperaturas de secagem de sementes de trigo, para as condições controle e de PSO.

Assim, a equação de Arrhenius (Eq. (3)) foi ajustada as difusividades para cada temperatura do ar a fim de determinar a E_a e D_0 , em que a inclinação da curva de Arrhenius mostra a razão de E_a/R , enquanto sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de D_0 . As previsões para os dados obtidos a partir da solução analítica completa são mostrados pela Eq. 7 (controle), Eq. 8 (PSO; 15 min O₃) e Eq. 9 (PSO; 45 min O₃)

$$D_{eff} = 2,1232 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{32,18}{RT}\right) \quad (7)$$

$$D_{eff} = 1,5315 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{7,81}{RT}\right) \quad (8)$$

$$D_{eff} = 0,3306 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{3,88}{RT}\right) \quad (9)$$

A energia de ativação, para a secagem controle foi de 32,18 kJ mol⁻¹, foi comparável a valores reportados por outros pesquisadores em diversas condições de secagem em alimentos, como para trigo, 42,00 kJ mol⁻¹ a temperaturas de 25-55 °C (Gonelli et al., 2007); sorgo, 33,82-35,31 kJ mol⁻¹ a temperaturas de 40-60 °C (Botelho et al., 2015); canola, 11,03 kJ mol⁻¹ a temperaturas de 30-100 °C (Gazor e Mohsenimanesh, 2010) Mohsenimanesh A. (2010; e grãos de girassol, 29,55 kJ mol⁻¹ a temperaturas de 35-95 °C (Smaniotto et al., 2017). Nota-se que a energia de ativação na secagem das sementes de trigo, nas condições controle desse estudo, aproximou-se com a do sorgo e foi maior do que em girassol e canola, esse comportamento relaciona-se ao vínculo mais estável da água com os compostos químicos do trigo e sorgo, pois se tratam de produtos amiláceos, ao contrário da canola e girassol, que são oleaginosos.

Já a energia de ativação na secagem das sementes de trigo, para PSO com 15 e 45 min apresentaram valores inferiores aos encontrados na literatura, de 7,81 e 3,88 kJ mol⁻¹, respectivamente. De acordo com Kashaninejad et al. (2007) a energia de ativação é uma barreira que deve ser superada para que o processo de difusão possa ser desencadeado no produto. Assim, pode-se afirmar que a energia necessária para desencadear o processo de difusão líquida foi menor quando o gás ozônio foi aplicado ao ar de secagem das sementes de trigo, em termos quantitativo a energia necessária foi 75,70 e 88,17% menor utilizando 15 min de O₃ e 45 min de O₃, respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTELHO, F. M.; GARCIA, T. R. B.; VIANA, J. L.; BOTELHO, S. C. C.; SOUSA, A. M. B. Cinética de Secagem e Determinação do Coeficiente de Difusão Efetivo de Grãos de Sorgo. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 14, n. 2, p. 260–272, 2015.

CHEN, R.; MA, F.; LI, P. W.; ZHANG, W.; DING, X. X.; ZHANG, Q.; LI, M.; WANG, Y. R.; XU, B. C. Effect of ozone on aflatoxins detoxification and nutritional quality of peanuts. **Food Chemistry**, v. 146, p. 284–288, 2014.

DE OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; DE SOUZA SANTOS, E.; TRETO, P. C.; DINIZ, M. D. M. S. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 10, p. 2077–2084, 2011.

EL-DESOUKY, T.; SHAROBA, A.; EL-DESOUKY, A.; EL-MANSY, H.; NAGUIB, K. Effect of Ozone Gas on Degradation of Aflatoxin B1 and Aspergillus Flavus Fungal. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 2, n. 2, p. 1–6, 2012.

GAZOR, H. R.; MOHSENIMANESH, A. Modelling the Drying Kinetics of Canola in Fluidised Bed Dryer. **Czech J. Food Sci**, v. 28, n. 6, p. 531–537, 2010.

GELY, M. C.; GINER, S. A. Diffusion Coefficient Relationships during Drying of Soya Bean Cultivars. **Biosystems Engineering**, v. 96, n. 2, p. 213–222, 2007.

GILI, R. D.; TORREZ IRIGOYEN, R. M.; PENCI, M. C.; GINER, S. A.; RIBOTTA, P. D. Wheat germ thermal treatment in fluidised bed. Experimental study and mathematical modelling of the heat and mass transfer. **Journal of Food Engineering**, 2017.

GONELLI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. dos. Study of moisture diffusion in wheat grain drying. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135–140, mar. 2007.

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

RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 6, p. 1123–1135, 2011.

SAHAB, A. F.; HASSANIEN, F. R.; EL-NEMR, S. E.; ABDEL-ALIM, H. A.; MOSAAD, A. Effect of Ozone Gaseous On Aflatoxin Degradation And Fat And Protein Content In. v. 9, n. 3, p. 2170–2175, 2013.

SMANIOTTO, T. A. de S.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A. de; OLIVEIRA, D. E. C. de; CAMPOS, R. C. Drying kinetics of sunflower grains. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 3, p. 203–208, 2017.

TORREZ IRIGOYEN, R. M.; GINER, S. A. Modeling thin layer drying-roasting kinetics of soaked quinoa. Coupled mass and energy transfer. **Biosystems Engineering**, v. 157, p. 99–108, 2017.

TROMBETE, F.; MINGUITA, A.; PORTO, Y.; FREITAS-SILVA, O.; FREITAS-SÁ, D. Chemical, Technological, and Sensory Properties of Wheat Grains (*Triticum aestivum* L) as Affected by Gaseous Ozonation. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 12, 2016.