

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA CAROLINE RAIMUNDINI ARANHA

**AVALIAÇÃO DA PRESERVAÇÃO DA ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DE SEMENTES DE MILHO SUBMETIDAS À
SECAGEM CONTÍNUA E INTERMITENTE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

APUCARANA
2021

ANA CAROLINE RAIMUNDINI ARANHA

**AVALIAÇÃO DA PRESERVAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE
SEMENTES DE MILHO SUBMETIDAS À SECAGEM CONTÍNUA E
INTERMITENTE**

**ASSESSMENT OF THE PRESERVATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF
CORN SEEDS SUBMITTED TO CONTINUOUS AND INTERMITTENT DRYING**

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Oliveira Defendi
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lilian Tatiani Dusman Tonin

APUCARANA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Apucarana**



ANA CAROLINE RAIMUNDINI ARANHA

**AVALIAÇÃO DA PRESERVAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE SEMENTES DE MILHO
SUBMETIDAS À SECAGEM CONTÍNUA E INTERMITENTE**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 24 de Maio de 2021

Prof Rafael Oliveira Defendi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Lilian Tatiani Dusman Tonin, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Luiz Mario De Matos Jorge, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Prof.a Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Oswaldo Curty Da Motta Lima, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Prof.a Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/05/2021.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Carlos e Sonia, avós Ana e Euclides e minha irmã Eliana por me acompanhar durante toda a faculdade, pelo apoio, esforço e todas as orações que dedicaram a mim. Dedico também ao meu namorado André por me auxiliar em todos os momentos e me dar forças. Acima de tudo, dedico a Deus pelo apoio espiritual. Além disso, a todos os amigos, professores e familiares que torceram por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre me iluminou, abençoou e deu a força necessária para prosseguir.

A família, namorado e amigos, que permaneceram ao meu lado durante todo o mestrado dando suporte, amor, paciência e incentivo.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela estrutura fornecida e aos professores por todos os conhecimentos compartilhados que foram de grande importância para a realização desta dissertação.

Agradeço em especial ao orientador Rafael Oliveira Defendi e a Coorientadora Lilian Tatiani Dusman Tonin por toda a orientação, sugestões e ajuda.

Por fim, agradeço também a banca Rúbia Michele Suzuki, Luiz Mario de Matos Jorge, Oswaldo Curty da Motta Lima e Maraísa Lopes de Menezes pela grande participação na pesquisa e elaboração desta dissertação.

RESUMO

O Brasil possui elevada produção de grãos, sendo o milho o terceiro cereal mais cultivado no país. A semente é colhida com um percentual de umidade em torno de 25-28%, em base seca (b.s.), e deve estar em níveis de 12,5-14% (b.s.) para ser armazenada, necessitando, portanto, do processo de secagem. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar as secagens intermitente e contínua em estufa das sementes de milho, buscando-se a preservação dos compostos antioxidantes. Foi estudada a influência do solvente e do tempo de extração na atividade antioxidante das sementes. As sementes *in natura* foram extraídas com os solventes metanol/água 70/30 (v/v), metanol/água 95/5 (v/v), etanol/água 70/30 (v/v) e etanol/água 95/5 (v/v), durante os tempos de 1, 4 e 24 horas, e avaliados a atividade antioxidante pelos métodos de sequestro dos radicais DPPH e ABTS e habilidade quelante de Fe (II). Os melhores resultados foram obtidos com os extratos MeOH:H₂O 70:30 preparado em 4 horas pelos métodos DPPH e ABTS, e EtOH:H₂O 70:30 preparado em 4 horas para o método de habilidade quelante. As sementes foram secas em secagem contínua e intermitente nas temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C e nos tempos de intermitência de 5 e 10 minutos. Os extratos MeOH:H₂O 70:30/4h foram preparados com as amostras desidratadas e avaliados seu potencial antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS. Os extratos EtOH:H₂O 70:30/4h foram avaliados quanto sua habilidade quelante. Observou-se uma diminuição do potencial antioxidante em todos os extratos obtidos após as secagens, com as menores perdas para os três ensaios para os extratos obtidos a partir das secagens intermitentes de 5 e 10 minutos na temperatura de 40°C. Em todos os estudos, a elevada temperatura de secagem influenciou negativamente na atividade antioxidante das sementes, podendo relacionar-se com a decomposição dos compostos bioativos do milho, demonstrando que a empregabilidade da secagem intermitente com baixas temperaturas, é uma alternativa eficaz na manutenção dos compostos antioxidantes do milho. Em seguida, foram ajustados modelos cinéticos de reação de DPPH e ABTS, obtendo-se coeficientes de correlação de 0,993 e 0,977, respectivamente. As ordens de reações foram 4 e 5, respectivamente, com a energia de ativação variando entre 14,4 – 93,4 kJ mol⁻¹. Além disso, foram determinados os coeficientes globais de transferência de calor e massa por convecção, e o consumo energético, tanto para a secagem do tipo convencional quanto para as intermitentes. Observou-se adequados os ajustes para o coeficiente de transferência de calor médio com um desvio global em torno de 5,0% e o valor médio de 13,696 W m⁻² °C⁻¹. Para o coeficiente de transferência de massa global verificou-se que a equação do tipo linear foi a que mais se adequou aos valores obtidos para a secagem intermitente das sementes de milho, com um desvio global de 10,0%. Em relação ao consumo energético, com a empregabilidade da secagem intermitente na temperatura de 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos, obteve-se o menor gasto de energia, sendo a condição mais viável economicamente.

PALAVRAS-CHAVE: Compostos Bioativos. Consumo de Energia. Cinética de Secagem. Modelagem Matemática. DPPH. ABTS. Habilidade quelante.

ABSTRACT

Brazil has high production in grains, with corn being the third most cultivated cereal in the country. Seed is harvested with a moisture percentage of 25-28% on dry basis (d.b.) and must be at levels of 12.5-14% (b.s.) to be stored, requiring the drying process. In this sense, the objective of this work was to study the intermittent and continuous drying in kiln, in order to preserve of antioxidant compounds. The influence of the solvent and extraction time on the antioxidant activity of the seeds was studied. Seeds *in natura* were extracted with the solvents methanol/water 70/30 (v/v), methanol/water 95/5 (v/v), ethanol/ water 70/30 (v/v) and ethanol/water 95/5 (v/v), during the times of 1, 4 and 24 hours, and evaluated for antioxidant activity by DPPH and ABTS radicals scavenging and Fe(II) chelation ability. Best results were obtained with extracts MeOH:H₂O 70/30 prepared in 4 hours by DPPH and ABTS methods, and EtOH:H₂O 70/30 prepared in 4 hours for the chelation ability method. Seeds were dried in continuous and intermittent drying at temperatures of 40°C, 55°C and 70°C and tempering times of 5 and 10 minutes. MeOH:H₂O 70/30 4h extracts were prepared with the dehydrated samples and their antioxidant potential was evaluated by the DPPH and ABTS methods. EtOH:H₂O 70/30 4 h extracts were evaluated for their chelation ability. A decrease in the antioxidant potential was observed in all extracts obtained after drying, with the lowest losses for the three tests for extracts obtained from intermittent drying of 5 and 10 minutes at a temperature of 40°C. In all studies, the high temperature of drying had a negative influence on the antioxidant activity of the seeds, which may be related to the decomposition of the bioactive compounds of corn, demonstrating that the employability of intermittent drying at low temperatures is an effective alternative in maintaining the compounds antioxidants in corn. Then, the DPPH and ABTS reaction kinetic models were adjusted, obtaining correlation coefficients of 0.993 and 0.977, respectively. Reaction orders were 4 and 5, respectively, with activation energy varying between 14.4 – 93.4 kJ mol⁻¹. In addition, global coefficients of heat and mass transfer by convection and energy consumption were determined, both for conventional and intermittent drying. Adequate adjustments were observed for the average heat transfer coefficient with an overall deviation of around 5.0% and the value of 13.696 W m⁻² °C⁻¹, and for the global mass transfer coefficient, the linear type equation was better suited to the values obtained for intermittent drying of corn seeds with an overall deviation of 10.0%. In relation to energy consumption, with the employability of intermittent drying at a temperature of 40°C and tempering time of 10 minutes, the lowest energy expenditure was obtained, being the most economically viable condition.

KEYWORDS: Bioactive Compounds. Energy Consumption. Drying kinetics. Mathematical Modeling. DPPH. ABTS. Chelation Ability.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estabilização do radical DPPH | 36 |
| Figura 2 – Captura do cátion radical ABTS | 37 |
| Figura 3 – Formação do íon complexo $[Fe^{2+}(ferrozina)_3]^{2+}$ | 37 |
| Figura 4 – Perfil de umidade das sementes de milho na temperatura de 40°C..... | 58 |
| Figura 5 – Perfil de umidade das sementes de milho na temperatura de 55°C..... | 59 |
| Figura 6 – Perfil de umidade das sementes de milho na temperatura de 70°C..... | 59 |
| Figura 7 – Curva cinética DPPH na temperatura de 40°C..... | 65 |
| Figura 8 – Curva cinética DPPH na temperatura de 55°C..... | 65 |
| Figura 9 – Curva cinética DPPH na temperatura de 70°C..... | 66 |
| Figura 10 – Curva cinética ABTS na temperatura de 40°C..... | 67 |
| Figura 11 – Curva cinética ABTS na temperatura de 55°C..... | 67 |
| Figura 12 – Curva cinética ABTS na temperatura de 70°C..... | 68 |
| Figura 13 – Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação..... | 70 |
| Figura 14 – Consumo de ABTS ao longo do tempo em função da ordem de reação..... | 71 |
| Figura 15 – Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 55°C com 5 minutos de intermitência..... | 74 |
| Figura 16 – Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência..... | 75 |
| Figura 17 – Consumo de $ABTS^{\cdot+}$ ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 40°C com 10 minutos de intermitência..... | 76 |
| Figura 18 – Consumo de $ABTS^{\cdot+}$ ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência..... | 77 |
| Figura 19 – Ajustes para a lei de Arrhenius para as sementes com maiores e menores atividade antioxidante..... | 82 |
| Figura 20 – Dados de teor de umidade das sementes de milho..... | 83 |
| Figura 21 – Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 40°C..... | 84 |

| | |
|---|-----|
| Figura 22 – Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 55°C..... | 85 |
| Figura 23 – Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 70°C..... | 85 |
| Figura 24 – Dados de teor de umidade de equilíbrio..... | 87 |
| Figura 25 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 40°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção..... | 99 |
| Figura 26 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 70°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção..... | 100 |
| Figura 27 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 100°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção..... | 100 |
| Figura 28 – Perfil das temperaturas de 40°C, 70°C e 100°C em função do tempo..... | 101 |
| Figura 29 – Desvio global do modelo..... | 101 |
| Figura 30 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste quadrático do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 104 |
| Figura 31 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste linear do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 105 |
| Figura 32 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste exponencial do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 106 |
| Figura 33 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste quadrático do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 107 |
| Figura 34 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste linear do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 108 |
| Figura 35 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste exponencial do coeficiente global aparente de transferência de massa..... | 109 |
| Figura 36 – Desvio global do modelo..... | 111 |
| Figura 37 – Consumo de energia em função do teor de umidade para a secagem na temperatura ambiente de 25°C comparando as condições de secagem..... | 112 |
| Figura 38 – Consumo de energia em função do teor de umidade para a secagem na temperatura ambiente de 25°C comparando as temperaturas de secagem..... | 113 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Produção mundial de milho em milhões de toneladas..... | 20 |
| Tabela 2 – Exportação mundial de milho em milhões de toneladas..... | 20 |
| Tabela 3 – Consumo mundial de milho em milhões de toneladas..... | 21 |
| Tabela 4 – Modelos matemáticos de cinética de secagem de sementes em camada delgada..... | 26 |
| Tabela 5 – Modelos matemáticos de cinética de secagem da semente de milho em camada delgada..... | 51 |
| Tabela 6 – Resultados de atividade antioxidante para as sementes de milho <i>in natura</i> | 61 |
| Tabela 7 – Resultados de atividade antioxidante para as sementes de milho após as secagens contínua e intermitente..... | 63 |
| Tabela 8 – Valores de k para a cinética do DPPH, variando temperaturas reacionais..... | 72 |
| Tabela 9 – Valores de k para a cinética do ABTS, variando temperaturas reacionais..... | 73 |
| Tabela 10 – Valores de k para a cinética do DPPH, variando temperaturas e ordem de reação..... | 78 |
| Tabela 11 – Valores de k para a cinética do ABTS ^{•+} , variando temperaturas e ordem de reação..... | 79 |
| Tabela 12 – Resultados de k_0 global, E global e análises estatísticas para reações de DPPH e ABTS com as sementes submetidas a secagem intermitente..... | 81 |
| Tabela 13 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 40°C com baixo teor de umidade..... | 88 |
| Tabela 14 – Análises estatísticas da secagem a 40°C com baixo teor de umidade..... | 88 |
| Tabela 15 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 40°C com alto teor de umidade..... | 89 |
| Tabela 16 – Análises estatísticas da secagem a 40°C submetidas a umidificação..... | 89 |
| Tabela 17 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 55°C com baixo teor de umidade..... | 90 |
| Tabela 18 – Análises estatísticas da secagem a 55°C com baixo teor de umidade..... | 90 |
| Tabela 19 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 55°C com alto teor de umidade..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 20 – Análises estatísticas da secagem a 55°C com alto teor de umidade.... | 91 |
| Tabela 21 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 70°C com baixo teor de umidade..... | 92 |
| Tabela 22 – Análises estatísticas da secagem a 70°C com baixo teor de umidade. | 92 |
| Tabela 23 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 70°C com alto teor de umidade..... | 92 |
| Tabela 24 – Análises estatísticas da secagem a 70°C com alto teor de umidade.... | 93 |
| Tabela 25 – Ajuste dos parâmetros k e n e análise estatística dos ajustes dos parâmetros do modelo de Page considerando influência da temperatura e teor de umidade inicial..... | 95 |
| Tabela 26 – Coeficiente de transferência de calor por convecção e análise estatística..... | 102 |
| Tabela 27 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste quadrático..... | 110 |
| Tabela 28 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste linear..... | 110 |
| Tabela 29 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste exponencial..... | 110 |
| Tabela 30 – Consumo de energia para o milho com teor de umidade final de 14,0% (b.s.)..... | 114 |
| Tabela 31 – Consumo de energia para o milho com teor de umidade final de 14,0% (b.s.)..... | 114 |

NOMENCLATURA E ABREVIações

| | |
|--------------------------------------|--|
| Abs | Absorbância |
| ABTS. ⁺ | Ácido 2,2'-Azino-Bis-(3-Etilbenzotiazolina-6-Sulfônico) |
| A _s | Área da Superfície em que Ocorre a Transferência de Calor por convecção |
| A _{Ssemente} | Área Superficial do Milho |
| a _w | Atividade de Água |
| b.s. | Base Seca |
| b.u. | Base Úmida |
| C | Coefficiente do Modelo |
| C _p | Capacidade Calorífica à Pressão Constante |
| c _{pa} | Calor Específico do Ar |
| C _{pL} | Calor Específico do Líquido |
| C _{pS} | Calor Específico do Sólido |
| C _{pV} | Calor Específico do Vapor |
| D | Coefficiente de Difusão Mássica Efetivo do Material |
| DPPH | 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazila |
| E | Energia de Ativação |
| E _c | Consumo de Energia Empregado na Operação de Secagem Contínua pela Vazão Mássica de Ar de Secagem |
| EDO | Equação Diferencial Ordinária |
| EF | Eficiência do Modelo |
| E _i | Consumo de Energia Empregado na Operação de Secagem Intermitente pela Vazão Mássica de Ar de Secagem |
| Fe | Ferro |
| FeCl ₂ .4H ₂ O | Cloreto de Ferro Tetra hidratado |
| g | Gravidade |
| h | Coefficiente de Transferência de Calor por Convecção |
| H | Entalpia |
| I | Inibição |
| H _{ev} | Entalpia de Vaporização |

| | |
|-------------------|---|
| K | Coeficiente Global Aparente de Transferência de Massa |
| k | Taxa de Reação |
| K_c | Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa |
| KE | Energia Cinética |
| K_s | Coeficiente Global de Transferência de Massa |
| k_0 | Fator Pré-Exponencial |
| M | Teor de Umidade Expresso em Base Seca, Massa da Semente |
| \dot{m} | Vazão Mássica |
| \dot{m}_{ev} | Vazão Mássica de Evaporado |
| MSE | Erro Quadrático Médio |
| $m_{semente}$ | Massa da Semente |
| m_{ss} | Massa de Sólido Seco |
| $N_{\text{água}}$ | Fluxo Mássico de Água |
| N_c | Número de Constantes do Modelo em Estudo |
| N_o | Número de Observações |
| NRMSE | Raiz do Erro Quadrático Médio Normalizada |
| O(h) | Erro Local de Ordem h |
| PE | Energia Potencial |
| \dot{Q} | Taxa Líquida de Transferência de Energia por Calor |
| q _T | Quantidade de Calor |
| R | Constante dos Gases Ideais |
| r | Posição Radial no Interior do Milho |
| RMSE | Raiz do Erro Quadrático Médio |
| RNS | Espécies Reativas de Nitrogênio |
| ROS | Espécies Reativas de Oxigênio |
| RU | Razão de Teor de Água |
| R_1 | Erro de Truncamento |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| T_a | Temperatura Absoluta, Temperatura de Ar na Entrada |

| | |
|--------------------------|---|
| T_{amb} | Temperatura Ambiente do Meio |
| $t_{m\acute{a}x}$ | Tempo Máximo de Secagem |
| T_R | Temperatura de Referência |
| T_{sa} | Temperatura de Alimentação |
| T_{sb} | Temperatura Final do Sólido |
| T_v | Temperatura de Vaporização da Fase Líquida |
| T_{va} | Temperatura Final do Vapor |
| U, u | Energia Interna |
| USDA | United States Department of Agriculture |
| U^* | Teor de Umidade do Produto em Base Seca |
| U_e^* | Teor de Umidade de Equilíbrio do Produto em Base Seca |
| U_i^* | Teor de Umidade Inicial do Produto em Base Seca |
| V | Velocidade, volume |
| v | Volume Específico |
| v/v | Razão Volume/Volume |
| \dot{W} | Taxa Líquida de Transferência de Energia por Trabalho |
| \dot{W}_{VC} | Trabalho de Outros Efeitos |
| X | Teor de Umidade do Milho em Base Seca |
| X_a | Massa Inicial de Líquido por Massa de Sólido Seco |
| X_b | Massa Final de Líquido por Massa de Sólido Seco |
| X_e | Teor de Umidade de Equilíbrio no Final da Secagem |
| X_R | Valor da Umidade da Semente na Superfície |
| Y_s | Teor de Umidade do Milho em Base Seca |
| Y_{scal} | Valor da Umidade em Base Seca Obtida pelo Modelo Desejado |
| Y_{se} | Teor de Umidade de Equilíbrio em Base Seca |
| $Y_{s_{exp}}$ | Valor da Umidade em Base Seca Obtida Experimentalmente |
| $\overline{Y}_{s_{exp}}$ | Valor da Umidade em Base Seca Média Experimentalmente |
| $Y_{sm\acute{a}x}$ | Umidade em Base Seca Máxima |
| $Y_{sm\acute{m}n}$ | Umidade em Base Seca Mínima |
| z | Altura |

| | |
|-----------------|------------------------------|
| λ | Calor Latente de Vaporização |
| Δh_{st} | Entalpia Diferencial |
| Φ | Função Objetiva Minimizada |
| ρ | Massa Específica |
| ρ_{ar} | Massa Específica do Ar |
| α | Ordem de Reação |
| χ^2 | Qui-Quadrado Reduzido |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 3.1 Produção de milho | 20 |
| 3.2 Secagem de sementes | 21 |
| 3.2.1 <i>Secagem Intermitente</i> | 23 |
| 3.2.2 <i>Modelagem matemática da secagem de sementes</i> | 24 |
| 3.2.3 <i>Resolução de modelos matemáticos de secagem</i> | 31 |
| 3.3 Atividade antioxidante | 34 |
| 3.3.1 <i>Extração de compostos bioativos</i> | 34 |
| 3.3.2 <i>Método de sequestro do radical livre DPPH</i> | 35 |
| 3.3.3 <i>Método de sequestro do radical livre ABTS</i> | 36 |
| 3.3.4 <i>Habilidade Quelante de Fe (II)</i> | 37 |
| 3.4 Contextualização dos Objetivos da Dissertação | 38 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 4.1 Secagem das sementes | 39 |
| 4.2 Extração dos compostos antioxidantes | 40 |
| 4.3 Determinação da atividade antioxidante | 40 |
| 4.3.1 <i>Método de sequestro do radical DPPH</i> | 40 |
| 4.3.2 <i>Método de sequestro do cátion radical ABTS</i> | 41 |
| 4.3.3 <i>Habilidade quelante de Fe (II)</i> | 42 |
| 4.3.4 <i>Cinética de reação para os métodos de DPPH e ABTS</i> | 43 |
| 4.4 Modelagem matemática do processo de secagem | 45 |
| 4.4.1 <i>Balanço de massa do processo de secagem</i> | 45 |
| 4.4.2 <i>Balanço de energia do processo de secagem</i> | 47 |
| 4.4.3 <i>Modelos para secagem convencional</i> | 51 |
| 4.4.4 <i>Umidificação das sementes de milho</i> | 52 |
| 4.4.5 <i>Coeficiente de transferência de calor por convecção</i> | 52 |
| 4.4.6 <i>Área da superfície em que ocorre a transferência de calor por convecção</i> | 53 |
| 4.4.7 <i>Teor de umidade de equilíbrio</i> | 53 |
| 4.5 Ajuste matemático dos modelos de secagem em operação periódica | 53 |
| 4.6 Consumo de energia durante o processo de secagem | 55 |

| | |
|--|------------|
| 4.7 Análises estatísticas | 56 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 58 |
| 5.1 Perfil de umidade das sementes..... | 58 |
| 5.2 Avaliação do potencial antioxidante das sementes de milho <i>in natura</i> | 60 |
| 5.3 Análise da capacidade antioxidante dos extratos das sementes de milho submetidas às secagens contínua e intermitente | 63 |
| 5.4 Cinética de reação para os métodos de DPPH e ABTS | 69 |
| 5.5 Umidificação das sementes de milho | 83 |
| 5.6 Ajuste matemático da cinética de secagem das sementes de milho em operação contínua | 86 |
| 5.7 Ajuste matemático dos modelos de secagem em operação periódica | 99 |
| 5.8 Análise do consumo energético da secagem das sementes de milho | 112 |
| 6. CONCLUSÃO | 116 |
| REFERÊNCIAS..... | 118 |
| APÊNDICE A – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 40°C | 139 |
| APÊNDICE B – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 55°C | 140 |
| APÊNDICE C – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 70°C | 141 |
| APÊNDICE D – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE PAGE. | 142 |
| APÊNDICE E – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE NEWTON..... | 143 |
| APÊNDICE F – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE HENDERSON E PABIS. | 144 |
| APÊNDICE G – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO LOGARÍTMICO. | 145 |
| APÊNDICE H – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DOIS TERMOS..... | 146 |
| APÊNDICE I– OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO APROXIMAÇÃO DA DIFUSÃO..... | 147 |
| APÊNDICE J – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE HII, LAW E CLOCK..... | 148 |
| APÊNDICE K – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE MIDILLI..... | 149 |

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país com elevada produção no setor agroindustrial, e devido à modernização, o país é considerado como potência neste ramo. Estudos comprovam que grande parte desta produção é de sementes de soja e milho, devido à elevada demanda de alimentos e valores elevados dos preços de exportação (USDA, 2016).

A produção brasileira do milho (*Zea mays* L) é uma das mais elevadas mundialmente, conforme dados do USDA – *United States Department of Agriculture* (2019a), sendo o terceiro país no ranking, atrás somente os Estados Unidos e da China. A produção em 2019/2020 foi 1,46% maior em relação à safra de 2018/2019, e a previsão retrata que na safra de 2020/2021 ocorrerá um aumento de 2,38% (USDA, 2021).

Como esta semente é produzida em larga escala devido à utilização na alimentação animal e humana, necessita-se de armazenamento. Para a armazenagem, a semente deve estar com um teor de umidade de, aproximadamente 12,5 – 14,0 %, em base seca (b.s.), e, por ser colhida em uma faixa de 25 - 28% (b.s.), é necessário realizar o processo de secagem antes de ser armazenada (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2009; WEINBERG *et al.*, 2008).

Os tipos de secagem mais utilizadas são de fluxo contínuo e intermitente, ocorrendo simultaneamente a transferência de massa e de calor na semente (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012). Devido à elevada demanda de energia e problemas na qualidade da semente durante a secagem contínua, como a quebra, perda do poder de germinação e vigor e fissura, emprega-se a secagem intermitente (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Durante a secagem intermitente, a semente é exposta às correntes de ar quente em intervalos de tempo pré-determinados e, enquanto ocorre a injeção de ar quente, a água presente na camada superficial da semente evapora para o ar, e, durante o período de estagnação, ocorre a difusão da água do centro da semente para a superfície (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

O estudo da empregabilidade deste tipo de secagem e a obtenção do melhor tempo de intermitência resultam em economia na energia utilizada no processo, além da preservação do potencial antioxidante do produto final, acarretando em menores gastos nas indústrias que necessitam do armazenamento da semente de milho e uma melhor qualidade do produto final para os consumidores (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

A semente de milho é composta por metabólitos secundários da classe dos carotenoides, tocoferóis, compostos fenólicos, flavonoides e antocianinas (ADOM; LIU, 2002; HU; XU, 2011; IBRAHIM; JUVIK, 2009; NILE; PARK, 2014; XU *et al.*, 2010; ZILIC *et al.*, 2012). A presença destes compostos está relacionada com o potencial antioxidante de diferentes alimentos, como grãos, sementes, folhas verdes e frutas. Compostos antioxidantes tem a função de bloquear o efeito danoso dos radicais livres (TURECK *et al.*, 2017).

Diversos estudos verificaram que a ingestão de produtos com elevado teor de antioxidantes reduz as doenças relacionadas com o estresse oxidativo, por reagirem com espécies reativas de oxigênio (ROS) e nitrogênio (RNS) que estão em excesso no organismo, como problemas cardiovasculares, câncer e processos inflamatórios, além de aumentar a imunidade e qualidade de vida (OLAS, 2018; SEYIDOGLU; AYDIN, 2020). Devido a isso, a empregabilidade da secagem intermitente, que garante maior preservação dos compostos antioxidantes, com maior quantidade de benefícios a saúde humana, é mais buscada por consumidores na atualidade.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a realização das secagens contínua e intermitente de sementes de milho, visando a obtenção das melhores condições operacionais para maximizar a preservação da qualidade das sementes em termos de atividade antioxidante.

De acordo com este objetivo principal, os objetivos específicos correlacionados são:

- Levantar experimentalmente a cinética de secagem tanto em operação intermitente quanto contínua;
- Otimizar o tempo e solvente de extração que fornecem as melhores respostas de atividade antioxidante;
- Comparar o potencial antioxidante das sementes secas submetidos a secagem contínua e intermitente;
- Obter experimentalmente as cinéticas de reação dos radicais livres para as condições que apresentaram os menores e maiores potenciais antioxidantes;
- Avaliar o consumo energético de cada tipo de operação de secagem conduzida experimentalmente;
- Ajustar modelos generalizados de parâmetros concentrados para as secagens intermitentes contemplando a influência da temperatura nas taxas de secagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de milho

Atualmente, um dos setores com maior demanda globalmente é o agroindustrial. No Brasil, a produção agrícola é um dos principais contribuintes na economia do país, sendo um dos principais países exportadores de milho, soja, carne, açúcar, café e etanol (USDA, 2019b).

Em relação a produção, exportação e consumo mundial de milho, o Brasil consta como o terceiro maior produtor de milho, o segundo exportador mundial e o quarto principal consumidor (FIESP, 2019). Os dados com os principais produtores, exportadores e consumidores estão dispostos nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1 – Produção mundial de milho em milhões de toneladas.

| Países produtores de milho | Safras | |
|----------------------------|--------|--------|
| | 18/19 | 19/20 |
| EUA | 366,3 | 353,1 |
| China | 257,3 | 254,0 |
| Brasil | 101,0 | 101,0 |
| União Europeia | 64,2 | 64,8 |
| Demais | 334,2 | 335,3 |
| Mundo | 1123,0 | 1108,2 |

Fonte: Adaptado de FIESP, 2019.

Tabela 2 – Exportação mundial de milho em milhões de toneladas.

| Países exportadores de milho | Safras | |
|------------------------------|--------|-------|
| | 18/19 | 19/20 |
| EUA | 53,3 | 52,1 |
| Brasil | 37,0 | 34,0 |
| Argentina | 36,0 | 33,5 |
| Ucrânia | 29,5 | 30,0 |
| Demais | 20,4 | 20,3 |
| Mundo | 176,2 | 169,9 |

Fonte: Adaptado de FIESP, 2019.

Tabela 3 – Consumo mundial de milho em milhões de toneladas.

| Países consumidores de milho | Safras | |
|------------------------------|--------|--------|
| | 18/19 | 19/20 |
| EUA | 308,1 | 306,8 |
| China | 273,0 | 277,0 |
| União Europeia | 87,0 | 82,5 |
| Brasil | 66,0 | 68,0 |
| Demais | 386,7 | 394,7 |
| Mundo | 1120,8 | 1129,1 |

Fonte: Adaptado de FIESP, 2019.

O principal estado brasileiro produtor do milho é o Mato Grosso, responsável por um terço da produção brasileira desta semente, seguido dos estados do Paraná, Goiás e Mato Grosso do Sul, com percentuais de 14,6%, 10% e 8%, respectivamente (USDA, 2019a).

A produção de milho é realizada sazonalmente, devido a isso, não são em todos os meses do ano que ocorre a colheita. Para que não haja escassez da semente, recorre-se ao armazenamento (EMBRAPA, 2007).

No silo de armazenamento, a semente deve possuir o teor de umidade variando entre 12,5-14% (b.s.), para que não ocorra perdas com insetos-praga, fungos e micotoxinas, sendo estes problemas responsáveis pela perda de 15% de toda a produção (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2015). Como a semente não chega no setor de armazenamento com o teor de umidade ideal, emprega-se o processo de secagem.

3.2 Secagem de sementes

O processo de secagem consiste na retirada da fase líquida de um sólido, com o objetivo de obter o teor de umidade desejado. A fase fluida pode estar na superfície do sólido, apenas no interior, ou em ambas, e a secagem pode ocorrer em baixas ou elevadas temperaturas, dependendo do produto em análise (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

Durante a secagem os fenômenos envolvidos são transferência de calor e de massa, sendo necessário o controle da temperatura no processo. O emprego de elevadas temperaturas pode ocasionar a degradação da semente, diminuição de compostos antioxidantes e perda do poder germinativo. A utilização de baixas temperaturas leva a um tempo maior do processo até atingir os teores de umidade desejados, acarretando altos custos de operação (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012; PEREIRA *et al.*, 2015).

Outros fatores devem ser analisados além da temperatura, sendo estes: umidade relativa e velocidade do ar, tipo de material, a técnica de secagem que será empregada e a umidade inicial do sólido (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Para ocorrer o processo de secagem, deve-se aplicar uma determinada quantidade de calor sobre o equipamento, fazendo com que ocorra o aquecimento da semente com a água até a obtenção da temperatura de evaporação, em que o líquido presente no sólido é evaporado (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

O calor necessário para o processo de secagem pode ser obtido a partir da Equação 1:

$$\frac{q_T}{m_{SS}} = c_{ps}(T_{sb} - T_{sa}) + X_a c_{pL}(T_v - T_{sa}) + (X_a - X_b)\lambda + X_b c_{pL}(T_{sb} - T_v) + (X_a - X_b)c_{pv}(T_{va} - T_v) \quad (1)$$

$\frac{q_T}{m_{SS}}$ representa a quantidade de calor por massa de sólido, c_{ps} , c_{pL} , c_{pv} os valores de calor específico do sólido, líquido e vapor, respectivamente, T_{sa} a temperatura de alimentação, T_v a temperatura de vaporização da fase líquida, T_{sb} e T_{va} a temperatura final dos sólidos e do vapor, λ o calor latente de vaporização, X_a e X_b os valores de massa inicial e final de líquido por massa de sólido seco (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

Outra importância da operação de secagem é a influência na perda de sementes quando realizada incorretamente, podendo levar a deterioração das mesmas durante o armazenamento. Pode haver a formação de fissuras, tanto pela expansão das células da superfície da semente exercendo uma compressão,

quanto pela tensão desenvolvida internamente devido a contração das células internas e a diminuição do gradiente de pressão (PEREIRA *et al.*, 2015).

Nas indústrias de sementes, o processo com maior gasto energético é a secagem, com uma elevada porcentagem de energia consumida. Quanto ao processo de secagem de milho, o percentual equivale a aproximadamente 60%, o que justifica a busca por métodos mais eficientes, como a secagem intermitente (AMANTÉA *et al.*, 2018).

3.2.1 Secagem Intermitente

A secagem intermitente é um método empregado com o objetivo de reduzir o consumo de energia industrialmente durante o processo de secagem de sementes e problemas como quebra, fissura, perda do vigor de grãos e sementes, diminuição no poder germinativo e na atividade antioxidante (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Em relação as características físicas dos materiais, o processo de secagem intermitente também é empregado como um método de evitar a redução dos efeitos positivos dos alimentos, devido a modificações nas propriedades físicas e estruturais e prevenir a ocorrência do encolhimento dos materiais (PHAM *et al.*, 2017).

A secagem intermitente consiste em períodos de secagem alternados entre a semente em contato com ar quente e a semente em contato com ar ambiente. Durante a secagem, a semente com seu respectivo teor de umidade é aquecida por ar quente em intervalos de tempo pré-determinados e, no período de estagnação, ocorre a migração da umidade do interior da semente para a superfície, o que permite uma uniformidade no teor de umidade (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Geralmente, emprega-se a técnica da secagem intermitente em materiais sensíveis a exposição ao calor, como grãos e sementes de soja, milho, café e arroz, vegetais, frutas, ervas, madeira e cerâmica (LIMA *et al.*, 2016), pois o tempo em contato com o ar quente é reduzido.

A secagem intermitente também é bastante empregada quando o processo é controlado pela transferência de massa interna. Isso acontece devido à distribuição interna de umidade não ser uniforme, e, por possuir um intervalo de tempo entre uma injeção de ar quente e outra, ocorrendo uma maior estabilização no interior do material. Os materiais que possuem a predominância da transferência interna de massa são os produtos agrícolas em geral (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003; MUSIELAK; MIERZWA; KROEHNKE, 2016).

Em relação à economia de energia empregando a secagem intermitente, o valor é bastante significativo quando comparada com a técnica de secagem contínua. Alguns pesquisadores realizaram estudos a respeito, como Gan *et al.* (2017) empregando como matéria prima *Edible Bird's Nest*, um produto muito apreciado pela cultura chinesa e da Malásia contendo diversos nutrientes e elevados efeitos medicinais. A economia de energia empregando a secagem intermitente em comparação à contínua neste estudo foi de 86% (AKMAL *et al.*, 2017; GAN *et al.*, 2017).

Filippin *et al.* (2018) compararam a secagem de maçã pela metodologia intermitente e contínua, obtendo uma economia de energia de, aproximadamente, 17 %. Hacıhafızoğlu *et al.* (2019) analisaram a secagem para a semente de milho, e obtiveram uma economia de energia variando entre 40%-50%. Comparando os dois tipos de secagens para a cebola, Takougnadi, Boroze e Azouma (2018) verificaram que a secagem intermitente apresentou uma economia de 12,70%.

Dehghannya, Bozorghi e Heshmath (2018) compararam o consumo de energia em cubos de batata, obtendo uma economia de 63,27%. Yang *et al.* (2013) verificaram a redução do consumo de energia da secagem de sementes de repolho chinês, obtendo uma economia de 48%.

3.2.2 Modelagem matemática da secagem de sementes

Para descrever os fenômenos que ocorrem durante a secagem intermitente, pode-se empregar os modelos de cinética de secagem, as equações

de difusão de massa e energia, juntamente com as condições de contorno e inicial adequadas (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Diversos estudiosos realizaram a modelagem desta técnica, como Do Carmo, Lima e Silva (2012), Defendi *et al.* (2016), Lima *et al.* (2016), Golmohammadi *et al.* (2015), Kowalski e Pawłowski (2010), Lima e Nebra (2001), Defendi, Paraíso e Jorge (2016), Shei e Chen (2002), Zhang e Litchfield (1991), Silva *et al.* (2017), Hacıhafizoglu *et al.* (2019), Park e Yoon (2019), Szadzinska *et al.* (2019), Franco *et al.* (2020), Doder e Dakovic (2019), Wei *et al.* (2020), Takougnadi, Boroze e Azouma (2020), Silva *et al.* (2019) e Saleh *et al.* (2019).

Os modelos matemáticos empíricos para a descrição da cinética de secagem geralmente empregados da literatura estão dispostos na Tabela 4 (Equações 3 a 14), em que RU representa a razão de teor de água, determinada pela Equação 2:

$$RU = \frac{U^* - U_e^*}{U_i^* - U_e^*} \quad (2)$$

U^* é o teor de umidade do produto (b.s.), U_e^* o teor de umidade de equilíbrio do produto (b.s.), e U_i^* o teor de umidade inicial do produto (b.s.) (ARAUJO *et al.*, 2017).

Tabela 4 – Modelos matemáticos de cinética de secagem de sementes em camada delgada.

| Designação do modelo | Modelos | |
|------------------------------|--|------|
| Newton | $RU=\exp(-kt)$ | (3) |
| Page | $RU=\exp(-kt^n)$ | (4) |
| Henderson e Pabis | $RU=a.\exp(-kt)$ | (5) |
| Logarítmico | $RU=a.\exp(-kt) + c$ | (6) |
| Wang e Sing | $RU=1+at+bt^2$ | (7) |
| Midilli | $RU=a\exp(-kt^n)+bt$ | (8) |
| Dois Termos | $RU=a\exp(-k_0t)+b\exp(-k_1t)$ | (9) |
| Verma | $RU=a\exp(-kt)+(1-a)\exp(-k_1t)$ | (10) |
| Thompson | $RU=\exp((-a-(a^2+4bt)^{0,5})/2b)$ | (11) |
| Henderson e Pabis modificado | $RU=a.\exp(-kt)+b\exp(-k_0t)+c\exp(-k_1t)$ | (12) |
| Aproximação da Difusão | $RU=a\exp(-kt)+(1-a)\exp(-kbt)$ | (13) |
| Exponencial de Dois Termos | $RU=a\exp(-kt)+(1-a)\exp(-kat)$ | (14) |

Fonte: Adaptado de ARAUJO *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2015.

Sendo que k , k_0 e k_1 retratam as constantes de secagem, em h^{-1} , a , b , c e n os coeficientes de cada modelo, e t o tempo de secagem, em horas (ARAUJO *et al.*, 2017). Para a obtenção da razão de teor de água e as propriedades termodinâmicas do milho, deve-se obter o teor de água de equilíbrio do produto (b.s.), o qual pode ser ajustado por uma equação empírica de Oswin como o exemplo da Equação 15 (OLIVEIRA *et al.*, 2013):

$$U_e^* = \frac{13,8411 - 0,0537 T}{(1 - a_w)^{\frac{1}{3,4559}}} \quad (15)$$

T a temperatura do ambiente, em °C e a_w a atividade de água (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Para obtenção da atividade de água pode-se aplicar a Equação 16 (WANG; BRENNAN, 1991, apud OLIVEIRA *et al.*, 2013)

$$\ln(a_w) = - \left(\frac{\Delta h_{st}}{R} \right) \frac{1}{T_a} + C \quad (16)$$

Δh_{st} a entalpia diferencial (kJ kg^{-1}), R a constante dos gases ideais, T_a equivale a temperatura absoluta em K e C o coeficiente do modelo (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Durante o processo de secagem de sementes, a resistência interna do sólido devido à transferência de massa é elevada quando comparada com a resistência devido à transferência de calor. Por este motivo, a difusão da umidade é a operação que controla o processo, empregando-se o modelo de difusão para a previsão da secagem (LIMA *et al.*, 2016).

Em relação ao modelo de difusão de umidade durante o processo de secagem, emprega-se a segunda lei de Fick, expressa na Equação 17:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla M) \quad (17)$$

M é o teor de umidade expresso em base seca e D o coeficiente de difusão mássica efetivo do material (LIMA *et al.*, 2016).

Quando se realiza a modelagem para materiais esferoides prolatos, deve-se considerar o sistema de coordenadas esféricas. Para correlacionar o plano Cartesiano, expresso por x , y , e z , e o sistema de coordenadas esféricas μ , φ e ω emprega-se as Equações 18, 19, 20 e 21 (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1972; FLAMMER, 1957; STRATTON *et al.*, 1941, apud LIMA *et al.*, 2016).

$$x = L\sqrt{(1 - \xi^2)(\eta^2 - 1)}\zeta \quad (18)$$

$$y = L\sqrt{(1 - \xi^2)(\eta^2 - 1)}\sqrt{(1 - \zeta^2)} \quad (19)$$

$$z = L\xi\eta \quad (20)$$

$$L = \sqrt{L_2^2 - L_1^2} \quad (21)$$

L_1 e L_2 representam as dimensões do sólido em estudo, $\eta = \cos\varphi$, $\xi = \cosh\mu$ e $\zeta = \cos\omega$, sendo que: $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $0 \leq \xi \leq L_2/L$ e $0 \leq \eta \leq 1$.

Para a realização do coeficiente métrico e do Laplaciano empregando o sistema de coordenadas esféricas, emprega-se a equação da difusão transiente em 3 dimensões (Equação 22) (LIMA *et al.*, 2016).

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} = & \left[\frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) D \frac{\partial M}{\partial \xi} \right) \right] + \left[\frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) D \frac{\partial M}{\partial \eta} \right) \right] + \\ & \left[\frac{\sqrt{1 - \zeta^2}}{L^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left((\sqrt{1 - \zeta^2}) D \frac{\partial M}{\partial \zeta} \right) \right] \end{aligned} \quad (22)$$

Considerando a simetria da semente em torno do eixo z, pode-se reescrever a Equação 22 como sendo a Equação 23 (LIMA *et al.*, 2016).

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \left[\frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D(\xi^2 - 1) \frac{\partial M}{\partial \xi} \right) \right] + \left[\frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(D(1 - \eta^2) \frac{\partial M}{\partial \eta} \right) \right] \quad (23)$$

Em seguida, pode-se considerar as seguintes condições de contorno, na modelagem da secagem intermitente: durante o tempo de estagnação pode-se considerar que a superfície do sólido é impermeável, ocorrendo a difusão do líquido somente dentro do sólido, obtendo as condições de contorno (Equações 24, 25, 26 e 27) e a condição inicial no interior do sólido (Equação 28) (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

$$\frac{\partial M(\xi=L_1/L, \eta, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (24)$$

$$\frac{\partial M(\xi, \eta=1, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial M(\xi, \eta=0, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\partial M(\xi=0, \eta, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (27)$$

$$M(\xi, \eta, 0) = f(\xi, \eta) \quad (28)$$

Sendo que $f(\xi, \eta)$ é definida como uma função no período inicial de relaxamento que corresponde ao perfil de umidade dentro do sólido e no final do período de secagem (DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

Pode-se, também, obter o valor de umidade média contida na semente (Equação 29) (WHITAKER, 1980, apud DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \int M dV \quad (29)$$

Sendo que dV é definido pela Equação 30 (WHITAKER, 1980, apud DO CARMO; LIMA; SILVA, 2012).

$$dV = \frac{L^3(\xi^2 - \eta^2)}{\sqrt{1 - \zeta^2}} d\xi d\eta d\zeta \quad (30)$$

Outra análise que deve ser realizada no milho é a influência da umidade inicial da semente nas curvas de secagem. Para isso, pode-se empregar o modelo

de parâmetros distribuídos (Equação 31). Esse modelo retrata o perfil de umidade no interior da semente ao longo da posição, considerando que o modelo é unidimensional transiente, a variação do teor de umidade é homogênea ao longo do raio da semente e o formato do milho é esférico (NICOLIN *et al.*, 2013).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} + \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (31)$$

D é a difusividade considerando coordenadas esféricas, considerada constante, X corresponde ao teor de umidade do milho em base seca, r a posição radial no interior do milho e t o tempo (NICOLIN *et al.*, 2013).

Para a resolução da Equação 31, considera-se uma distribuição homogênea de umidade no interior do milho ($X(r,0)=X_0$), o fluxo difusivo é igual ao convectivo e que ocorre simetria no centro do milho (Equação 32 e 33) (NICOLIN *et al.*, 2013).

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \text{ em } r = 0 \quad \forall t \quad (32)$$

$$-\rho_{ss} D \frac{\partial X}{\partial r} = \rho_{ar} K_c (X_R - X_e) \text{ em } r = R \quad \forall t \quad (33)$$

K_c corresponde ao coeficiente convectivo de transferência de massa, ρ_{ar} a massa específica do ar, X_e o teor de umidade de equilíbrio no final da secagem, X_R o valor da umidade da semente na superfície ($r=R$) (NICOLIN *et al.*, 2013).

Para a solução desse modelo, aplica-se a regra de L'Hospital e obtém-se a Equação 34, correspondente ao centro da semente. Realiza-se essa operação devido ao problema de indeterminação matemática em $2/r$ quando $r \rightarrow 0$ (NICOLIN *et al.*, 2013).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3D \left[\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right] \quad (34)$$

Outra consideração a ser realizada é a empregabilidade da técnica de adimensionalização, devido à diferença na ordem de magnitude entre o tempo e o raio quando ocorre a resolução por solução numérica (Equações 35 e 36) (NICOLIN *et al.*, 2013).

$$t^* = \frac{t}{t_{\text{máx}}} \quad (35)$$

$$r^* = \frac{r}{R} \quad (36)$$

Sendo $t_{\text{máx}}$ o valor correspondente ao tempo máximo de secagem e R a posição radial na superfície da semente (NICOLIN *et al.*, 2013).

3.2.3 Resolução de modelos matemáticos de secagem

Devido os parâmetros dos modelos variarem de forma não linear com a temperatura, é possível a aplicabilidade de métodos numéricos para resolução dos modelos matemáticos de secagem de sementes, sendo comumente descritos por equações diferenciais ordinárias (EDO).

Para a resolução de EDOs, uma metodologia bastante empregada é a utilização das diferenças finitas (KOOJI *et al.*, 2018; SEDAGHATJOO; DEHGHAN; HOSSEINZADEH, 2018).

Primeiramente, realiza-se o truncamento da série de Taylor no primeiro termo da derivada, expresso na Equação 37 (CHAPRA, 2013).

$$v'(t_{i+1}) = \frac{v(t_{i+1}) - v(t_i)}{t_{i+1} - t_i} - \frac{R_1}{t_{i+1} - t_i} \quad (37)$$

Sendo $v(t_{i+1})$ a equação determinada como v no instante posterior, $v(t_i)$ a equação no ponto, $v'(t_{i+1})$ a derivada da equação no ponto posterior e R_1 o erro de truncamento (CHAPRA, 2013).

A Equação 37 também pode ser reescrita como a Equação 38 (CHAPRA, 2003).

$$f'(x_{i+1}) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} + O(h) \quad (38)$$

Em que h é denominado como o comprimento do intervalo em que a aproximação é realizada $x_{i+1} - x_i$ e o termo $O(h)$ corresponde ao erro local de ordem h . Como nesse caso a equação é expressa por i e $i+1$ a diferença finita é progressiva (CHAPRA, 2013).

A aproximação da primeira derivada por diferenças finitas também pode ser realizada por diferença regressiva e centrada, sendo expressas na Equação 39 e 40, respectivamente (CHAPRA, 2013).

$$f'(x_{i+1}) = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{h} + O(h) \quad (39)$$

$$f'(x_{i+1}) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{2h} - O(h^2) \quad (40)$$

Sendo a aproximação por diferença finita central a com maior precisão devido ao erro de truncamento ser de ordem h^2 . As aproximações por diferenças finitas também podem ser truncadas em derivadas superiores, obtendo um resultado com maior proximidade do analítico (CHAPRA, 2013).

Para a resolução de EDO's numericamente, outra metodologia empregada é de Runge Kutta. O método de Runge Kutta de primeira ordem, também conhecido como o método de Euler é considerado o caso mais simples. Para a resolução por esse método emprega-se a Equação 41 (CHAPRA, 2013).

$$y_{i+1} = y_i + f(t_i, y_i)h \quad (41)$$

Em que y_{i+1} e y_i corresponde a função no novo ponto e no ponto antigo, respectivamente, $f(t_i, y_i)$ ao valor da derivada e h a distância entre os dois pontos (CHAPRA, 2013).

Conforme aumenta-se a ordem do método de Runge Kutta, aumenta-se também, o número de constantes empregadas e, com isso, a proximidade da solução numérica com a analítica. Geralmente, emprega-se o método de Runge Kutta a partir da quarta ordem, expresso na Equação 42 (CHAPRA, 2013).

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (42)$$

No qual k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são representados pelas Equações 43, 44, 45 e 46, respectivamente (CHAPRA, 2013).

$$k_1 = f(t_i, y_i) \quad (43)$$

$$k_2 = f\left(t_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h\right) \quad (44)$$

$$k_3 = f\left(t_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h\right) \quad (45)$$

$$k_4 = f(t_i + h, y_i + k_3 h) \quad (46)$$

3.3 Atividade antioxidante

Os antioxidantes são compostos presentes em diversos alimentos naturais, como na semente de milho, e interagem com os radicais livres presentes no organismo humano, com o objetivo de interromper uma reação em cadeia, evitando que moléculas essenciais sejam danificadas (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

O milho contém grande quantidade de fitoquímicos com bioatividade, dentre estes, os carotenoides (luteína, zeaxantina e β -criptoxantina), tocoferóis, ácido fítico, antocianinas (cianidina-3-glicosídeo, pelargonidina-3-glicosídeo e peonidina-3-glicosídeo), flavonoides (hirsutrina, 3'-metoxihirsutrina), compostos fenólicos como os ácidos ferúlico, *p*-cumarico, *o*-cumarico, ácido protocatecúico, ácido vanílico, ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico e ácido *p*-hidróxicinâmico (ABDEL-AAL; YOUNG; RABALSKI, 2006; ADOM; LIU, 2002; DE LA PARRA; SERNA SALDIVAR; LIU, 2007; HU; XU, 2011; IBRAHIM; JUVIK, 2009; LI *et al.*, 2008; NILE; PARK, 2014; SANTIAGO *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2010; ZILIC *et al.*, 2012).

Compostos com potencial antioxidante estão relacionados com atividades biológicas, tais como anticarcinogênicos, anti-inflamatórios, redução no índice de doenças cardiovasculares, doenças respiratórias, neurodegenerativas, digestivas, diabetes e obesidade (LIU *et al.*, 2018; OROIAN; ESCRICHE, 2015; SCIPIONI *et al.*, 2018; TALEB *et al.*, 2018; TAPIA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018).

Atualmente, diversas metodologias são utilizadas para se analisar o potencial antioxidante de matrizes vegetais, sendo um importante fator nesta avaliação o método e as condições de extração dos compostos bioativos (OROIAN; ESCRICHE, 2015).

3.3.1 Extração de compostos bioativos

A avaliação do potencial antioxidante de matrizes vegetais sólidas depende do processo de extração dos compostos bioativos da matriz, utilizando-se solventes ou misturas de solventes para isso. Para maior eficiência da extração, deve-se avaliar fatores como o tipo de solvente, a relação massa da amostra: volume do solvente, temperatura, tempo, pH e tamanho da partícula (OROIAN; ESCRICHE, 2015; XU *et al.*; 2017).

Para a realização da escolha do solvente, deve-se considerar a natureza química e a polaridade dos compostos antioxidantes a serem extraídos (OROIAN; ESCRICHE, 2015; XU *et al.*, 2017).

Quando o solvente é empregado com diversas proporções em solução aquosa, proporciona diversas vantagens na extração, como a recuperação de compostos hidrofílicos e lipofílicos e as interações sinérgicas que ocorrem na solução (MCDONALD *et al.*, 2001). Isto ocorre devido a água, em combinação com outros solventes orgânicos, criar um meio moderadamente polar, favorecendo a extração dos compostos fenólicos (FADDA *et al.*, 2014; MISHRA; OJHA; CHAUDHURY, 2012).

Outro fator de grande importância é o tempo de extração. Se o tempo de extração for baixo, não atinge a concentração de equilíbrio, e se for elevado, pode ocorrer uma redução dos compostos, devido ao estresse oxidativo da amostra e decomposição de componentes (AHMAD *et al.*, 2020; ALI; TUZEN; KAZI, 2020; CHAME; ASFAW; ABEBE, 2020).

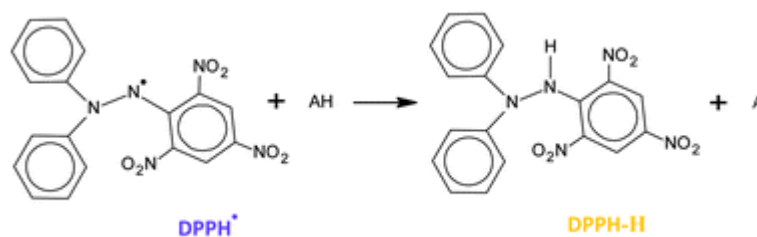
Alguns autores relataram o uso de diferentes solventes na extração de compostos bioativos do milho, como etanol/água e metanol/água, devido a polaridade (PEDRESCHI; CISNEROS-ZEVALLOS, 2006; RAMOS-ESCUADERO *et al.*, 2012; SAIKAEW *et al.*, 2018).

3.3.2 Método de sequestro do radical livre DPPH

O método de sequestro do radical livre DPPH é um método colorimétrico que envolve uma reação de oxirredução entre o DPPH e o antioxidante. A solução

do radical DPPH passa de violeta para amarela, conforme a reação ocorre, podendo ser medida espectrofotometricamente a 517 nm. A reação está apresentada na Figura 1 (PYRZYNSKA; PEKAL, 2013).

Figura 1 – Estabilização do radical DPPH.



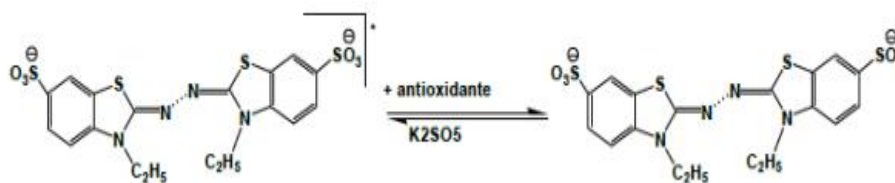
Fonte: PYRZYNSKA; PEKAL, 2013.

Este método possui as vantagens de ser simples, eficiente, de baixo custo, rápido e de grande reprodutibilidade. Não possui nenhuma preparação especial, ao contrário de outros métodos, e só pode ser dissolvido em meio orgânico (PYRZYNSKA; PEKAL, 2013). Estudos de avaliação da atividade antioxidante com diversas espécies de milho, utilizando este método, são relatados na literatura, devido à presença de elevada quantidade de compostos fenólicos presentes na semente, sendo majoritariamente polares e hidrofílicos (ALI *et al.*, 2013; SAIKAEW *et al.*, 2018; YANG; ZHAI, 2010).

3.3.3 Método de sequestro do radical livre ABTS

A metodologia ABTS é colorimétrica e envolve a captura do cátion radicalar ABTS de coloração azul esverdeada até a estabilidade de aparência incolor. A reação está expressa na Figura 2 (CAMPOS; LISSI, 1997).

Figura 2 – Captura do cátion radical ABTS.



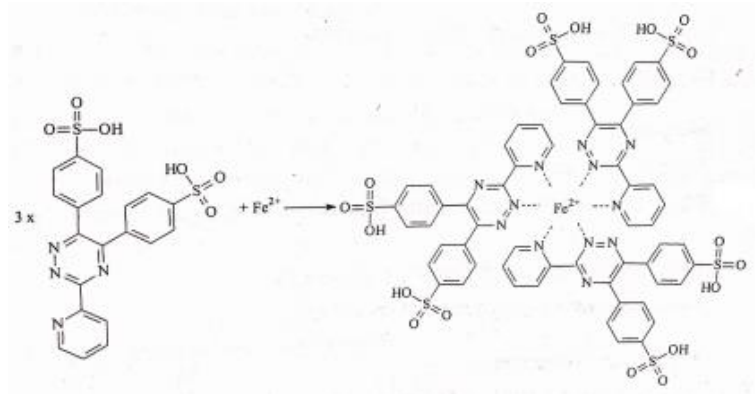
Fonte: CAMPOS; LISSI, 1997.

O diferencial desta metodologia é a geração do cátion radicalar com alta estabilidade (KUSKOSKI *et al.*, 2004). Possui grande reprodutibilidade em determinadas condições de ensaio e diferenças significativas quanto às respostas aos antioxidantes. Necessita-se de preparação especial, pois o cátion radicalar necessita ser gerado por reações químicas (RAMOS-ESCUADERO *et al.*, 2012; SAIKAEW *et al.*, 2018; YANG; ZHAI, 2010).

3.3.4 Habilidade Quelante de Fe (II)

A metodologia de habilidade quelante é colorimétrica e se baseia na formação de complexos. A ferrozina forma um complexo de coloração rosa com o Fe^{2+} , exemplificado na Figura 3 (STOOKEY, 1970).

Figura 3 – Formação do íon complexo $[\text{Fe}^{2+}(\text{ferrozina})_3]^{2+}$.



Fonte: STOOKEY, 1970.

Se a amostra contiver substâncias que formam complexos estáveis com o íon Fe^{2+} , as substâncias competem com a ferrozina adicionada na solução e ocorre uma diminuição na absorvância do complexo, fazendo com que a solução permaneça incolor (SENEVIRATHNE *et al.*, 2006).

3.4 Contextualização dos Objetivos da Dissertação

Conforme todos os tópicos abordados, verificou-se que autores analisaram separadamente as melhores condições de secagem do milho visando maior atividade antioxidante (SENPAN, 2019; SIADAT; MOOSAVI; SHARAFIZADEH, 2012) e menores consumos de energia (ABASI; MINAEI, 2014; ABDOLI *et al.*, 2018; FARIA *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2020). Esta dissertação tem como intuito englobar os dois objetivos, analisando a melhor condição de secagem, que mantém a maior quantidade de compostos antioxidantes nas sementes de milho submetidas ao processo de secagem, e consome menor quantidade de energia para obtenção do teor desejado de umidade final.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Secagem das sementes

Para a realização das secagens convencionais e intermitentes das sementes de milho *Zea mays* (híbrido NS 90 RR2/PRO/PRO2) fez-se uso de uma estufa convencional (Nova Ética), empregando-se as temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C. Os experimentos foram realizados em duplicata em operação contínua e intermitente, com período de intermitência 5 e 10 minutos (FARIA *et al.*, 2020; JITTANIT; SRZEDNICKI; DRISCOLL, 2010; NAIR *et al.*, 2011; SANTANA *et al.*, 2010).

Pesou-se 100,00 g de sementes de milho no interior de bandeja em camada delgada (monocamada), que permaneceram na estufa (Nova Ética) por um período de 90 minutos, na temperatura pré-determinada, sendo verificadas a perda de massa inerente à evaporação de água a cada 5 minutos. Em seguida, aqueceu-se a estufa para 105°C, deixando-se amostras das sementes em cadinhos por um tempo de 24 horas, para completa remoção da água presente no milho e determinação da quantidade de massa de sólido seco (ZHANG *et al.*, 2015).

Com os dados das pesagens realizadas pôde-se obter o teor de umidade inicial da semente (b.u. e b.s.), o teor de umidade final (b.u. e b.s.) e ajustar modelos da cinética de secagem do milho.

Ambas as secagens foram feitas com amostras com teores de umidade iniciais de 8 a 25%, em base seca. Para ajustar o teor de umidade inicial, as amostras foram umidificadas. Nesta etapa, adicionou-se as sementes dentro de bandejas em camadas delgadas submergidas em água durante períodos de 1, 3, 5, 10, 15 e 20 minutos. Após este tempo, retirou-se as sementes e esperou-se até toda água presente na superfície do milho ser absorvida. Por fim, o teor de umidade foi determinado ao se levar as amostras em estufa por um período de 24 horas à 105°C. Em seguida, plotou-se um gráfico de tempo de umidificação em minutos no eixo das abscissas e teor de umidade em base seca no eixo das ordenadas. Com

uma equação ajustada do gráfico, foi possível determinar o tempo de hidratação necessária em função do teor de umidade inicial do material desejado.

4.2 Extração dos compostos antioxidantes

Para escolha das melhores condições de extração dos compostos bioativos do milho, foram analisados diferentes tempos e solventes com as sementes *in natura*. Os solventes foram: metanol/água 70/30 (v/v), metanol/água 95/5 (v/v), etanol/água 70/30 (v/v) e etanol/água 95/5 (v/v), e os tempos de 1, 4 e 24 horas (MONROY *et al.*, 2016; RAMOS-ESCUADERO *et al.*, 2012; TONIN *et al.*, 2021).

As sementes de milho foram trituradas, e para cada extração foram pesados 1,0000 g e deixadas sob agitação em *shaker* (Marconi, modelo MA-420) com 100,0 mL dos solventes mencionados, com agitação de 180 rpm à temperatura ambiente e protegidos da luz.

Após os tempos de extração determinados, os extratos foram filtrados empregando-se funil analítico e papel filtro qualitativo (80 g m⁻²) e armazenados em frasco âmbar para posterior análises, com concentração final de 10 g L⁻¹. Todas as extrações foram realizadas em duplicada em sequência aleatória.

4.3 Determinação da atividade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante foi determinada pelos métodos de sequestro do radical livre DPPH· (2,2-difenil-1-picrilhidrazila), ABTS^{•+} (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico)) e habilidade quelante de Fe (II).

4.3.1 Método de sequestro do radical DPPH

Preparou-se a solução de DPPH utilizando 4,7 mg de DPPH dissolvido em 100,0 mL de metanol (0,1192 mmol L⁻¹). Foi preparado um controle, misturando-se 1,0 mL de metanol e 2,0 mL de DPPH. Para cada amostra foi preparado um branco, utilizando-se 1,0 mL do extrato e 2,0 mL de metanol ou etanol e as amostras foram preparadas com 1,0 mL do extrato e 2,0 mL de DPPH. As análises foram realizadas em triplicata.

Após 30 minutos ao abrigo da luz, foram realizadas as leituras em espectrofotômetro (Agilent Technologies modelo CARY 60 UV-VIS) a 517 nm (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSSET, 1995).

Para a obtenção da porcentagem de inibição do DPPH (%I), empregou-se a seguinte equação (Equação 47).

$$\% \text{ inibição DPPH}^* = \frac{Abs_{controle} - (Abs_{amostra} - Abs_{branco})}{Abs_{controle}} \cdot 100 \quad (47)$$

4.3.2 Método de sequestro do cátion radical ABTS

A realização do ensaio de atividade antioxidante pelo método ABTS foi realizada segundo metodologia descrita por Rufino *et al.* (2007). Preparou-se a solução estoque de ABTS empregando-se 192 mg de ABTS com 50,0 mL de água destilada, sendo estocada em frasco âmbar na geladeira. A solução de persulfato de potássio foi preparada pesando-se 378,4 mg e adicionando-se 10,0 mL de água destilada, sendo estocada em frasco âmbar e na geladeira.

Para o preparo da solução do cátion radicalar ABTS^{•+} empregou-se 5,0 mL da solução estoque de ABTS e 88 µL da solução de persulfato de potássio. A solução foi deixada para reagir por um período de 16 horas em frasco âmbar a temperatura ambiente.

Após esse tempo, 1,0 mL da solução foi dissolvida com, aproximadamente, 70,0 mL de etanol, até atingir uma absorbância de aproximadamente 0,900 ± 0,050 em 734 nm. A solução preparada foi empregada no mesmo dia.

Foi preparado um controle com 30 μL de solvente e 3,0 mL de solução de $\text{ABTS}^{\cdot+}$, um branco com 30 μL da amostra e 3,0 mL de solvente e a amostra com 30 μL dos extratos e 3,0 mL da solução de $\text{ABTS}^{\cdot+}$.

As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (Agilent Technologies modelo CARY 60 UV-VIS) a 734 nm após 6 minutos de reação.

Para a obtenção da porcentagem de inibição do ABTS^{*+} (%I), empregou-se a seguinte equação (Equação 48).

$$\% \text{ inibição } \text{ABTS}^{*+} = \frac{\text{Abs}_{\text{controle}} - (\text{Abs}_{\text{amostra}} - \text{Abs}_{\text{branco}})}{\text{Abs}_{\text{controle}}} \cdot 100 \quad (48)$$

4.3.3 Habilidade quelante de Fe (II)

O teste de habilidade quelante de Fe (II) foi realizado segundo Stookey (1970), com modificações (BOROSKI *et al.*, 2015).

Para o preparo da solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ empregou-se 0,004 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 10,0 mL de água destilada. A solução de ferrozina foi preparada a partir de 0,025 g de ferrozina em 10,0 mL de água destilada. As soluções preparadas foram estocadas em frasco âmbar, sendo empregadas no mesmo dia de preparo.

Para as análises foram preparados o branco com 3,7 mL de solvente e 0,1 mL de FeCl_2 , o controle positivo com 3,7 mL de EDTA e 0,1 mL de FeCl_2 e a análise das amostras com 3,7 mL dos extratos e 0,1 mL de FeCl_2 . Foram realizadas leituras em espectrofotômetro (Agilent Technologies modelo CARY 60 UV-VIS) a 562 nm. Foi então adicionado às soluções 0,2 mL de ferrozina e após agitação durante 1 minuto e repouso por 10 minutos, foi realizada a leitura da absorbância no mesmo comprimento de onda.

Para a obtenção da porcentagem de habilidade quelante do extrato fez-se uso da seguinte equação (Equação 49)

$$\% \text{ habilidade quelante} = \frac{Abs_{branco} - (Abs_1 - Abs_0)}{Abs_{branco}} \cdot 100 \quad (49)$$

Em que:

Abs_1 corresponde à absorvância do íon complexo $[Fe^{2+}(ferrozina)_3]^{2+}$ na presença da amostra;

A_{branco} a absorvância do íon complexo $[Fe^{2+}(ferrozina)_3]^{2+}$ com 3,7 mL de solvente;

A_0 a absorvância da solução da amostra.

4.3.4 Cinética de reação para os métodos de DPPH e ABTS

Para a obtenção dos parâmetros de taxa de reação (k), ordem de reação (α), fator pré-exponencial (k_0) e energia de ativação (E) com os extratos que apresentaram menor e maior atividade antioxidante, sendo estes a secagem intermitente a 70°C e 55°C com 5 minutos de intermitência para DPPH e secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência e secagem a 40°C com 10 minutos de intermitência para ABTS, respectivamente, realizou-se os experimentos variando as temperaturas de 20, 40 e 50°C.

Para a realização da cinética, os tubos em que ocorreram a reação do antioxidante com o radical livre são considerados como reatores em batelada e as metodologias foram realizadas segundo os itens 4.3.1 e 4.3.2. Alíquotas em triplicatas foram retiradas do banho maria nos tempos de 0, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos para a leitura da absorvância.

O valor da concentração do radical livre em cada tempo foi determinado seguindo a Lei de Beer, no qual a absorvância é diretamente proporcional ao valor da concentração (MÄNTELE; DENIZ, 2017; MAYERHÖFER; POPP, 2018). Como o valor da concentração inicial do DPPH e do ABTS^{**} são conhecidas, pôde-se calcular o consumo dos radicais livres pela reação com o antioxidante presente no extrato.

Para obtenção dos valores de k e α por meio do consumo do DPPH e ABTS^{•+} empregou-se as Equações 50 e 51, respectivamente (FOGLER, 2009).

$$\frac{d[DPPH]}{dt} = -k[DPPH]^\alpha \quad (50)$$

$$\frac{d[ABTS^{•+}]}{dt} = -k[ABTS^{•+}]^\alpha \quad (51)$$

Além disso, os modelos apresentados nas Equações 50 e 51 foram resolvidos e os resultados foram comparados com os dados experimentais de acordo com a função objetivo (Equações 52 e 53), no qual foi minimizada para cada condição experimental:

$$\Phi = \sum([DPPH]_{exp} - [DPPH]_{cal})^2 \quad (52)$$

$$\Phi = \sum([ABTS^{•+}]_{exp} - [ABTS^{•+}]_{cal})^2 \quad (53)$$

Em que $[DPPH]$ e $[ABTS^{•+}]$ correspondem as concentrações dos radicais livres ao longo do tempo. Após a obtenção dos dois parâmetros variando as temperaturas do meio reacional, pode-se obter o valor de k_0 e E por meio da lei de Arrhenius, expressa na Equação 54.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (54)$$

No qual R corresponde a constante dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) (KADA-BENAMEUR *et al.*, 2000, SATHIVEL *et al.*, 2008).

4.4 Modelagem matemática do processo de secagem

Para a realização da modelagem matemática no processo de secagem deve-se considerar o balanço de massa e o balanço de energia simultaneamente e a cinética de secagem.

4.4.1 Balanço de massa do processo de secagem

Para a modelagem do balanço de massa do processo de secagem empregou-se a Equação 55, descrita por Himmelblau e Riggs (2017).

$$(Acúmulo) = (Entrada) - (Saída) + (Geração) - (Consumo) \quad (55)$$

Realizando o balanço de massa para a água presente na semente, considerou-se que há variação da massa de água em relação ao tempo, devido ao processo de evaporação, entretanto, não ocorre entrada, geração ou consumo de água durante o processo de secagem, somente a saída, resultando na Equação 56.

$$(Acúmulo) = -(Saída) \quad (56)$$

Considerando o modelo de parâmetros concentrados, o acúmulo de água corresponde à variação da massa de água pelo tempo da secagem, e a saída da água da semente em estudo é obtida pela multiplicação do fluxo mássico de água ($N_{\text{água}}$) e a área superficial do milho (A_{Semente}), expressa pela Equação 57.

$$\frac{dm_{\text{água}}}{dt} = -N_{\text{água}}A_{\text{Semente}} \quad (57)$$

A massa de água e o fluxo mássico também podem ser descritos pelas Equações 58 e 59, respectivamente.

$$m_{\text{água}} = Y_s m_{ss} \quad (58)$$

$$N_{\text{água}} = K_s (Y_s - Y_{se}) \quad (59)$$

Sendo que Y_s corresponde a umidade do milho (b.s.), Y_{se} o valor da umidade de equilíbrio (b.s.), m_{ss} a massa do sólido seco e K_s o coeficiente global de transferência de massa. Substituindo-se as Equações 58 e 59 em 57 obtém-se:

$$\frac{d(Y_s m_{ss})}{dt} = -K_s (Y_s - Y_{se}) A S_{semente} \quad (60)$$

Como a massa de sólido seco é constante em relação ao tempo, a Equação 60 pode ser reescrita como:

$$\frac{dY_s}{dt} = - \frac{K_s (Y_s - Y_{se}) A S_{semente}}{m_{ss}} \quad (61)$$

A Equação 61 também pode ser relacionada com o coeficiente global aparente de transferência de massa K , descrito como:

$$K = \frac{K_s A S_{semente}}{m_{ss}} \quad (62)$$

Com isso, a Equação 61 também pode ser expressa como (LEWIS, 1921):

$$\frac{dY_s}{dt} = -K(Y_s - Y_{se}) \quad (63)$$

4.4.2 Balanço de energia do processo de secagem

Para a modelagem do balanço de energia para o processo de secagem, considerou-se o princípio da conservação de energia aplicado a um volume de controle, descrito pela Equação 64 (MORAN *et al.*, 2013).

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e \left(u_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - \dot{m}_s \left(u_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right) \quad (64)$$

Em que E corresponde a todas as energias empregadas no sistema, \dot{Q} e \dot{W} a taxa líquida de transferência de energia por calor e trabalho, respectivamente, \dot{m} representa a vazão mássica tanto de entrada quanto de saída, u , V , g e z a energia interna, velocidade, gravidade e altura, respectivamente.

Sabe-se que E pode ser descrito como:

$$E = U + KE + PE \quad (65)$$

Sendo U a energia interna, KE correspondente a energia cinética e PE energia potencial. No caso da secagem de sementes, a variação da energia interna é considerada elevada em comparação com KE e PE, reescrevendo a Equação 64 como:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e \left(u_e + \frac{v_e^2}{2} + gz_e \right) - \dot{m}_s \left(u_s + \frac{v_s^2}{2} + gz_s \right) \quad (66)$$

O termo trabalho também pode ser subdividido em duas contribuições, sendo uma o trabalho relacionado com a pressão do fluido e a outra incluindo todos os outros efeitos (\dot{W}_{VC}), sendo estes associados a eixos giratórios, deslocamento de fronteira e efeitos elétricos, representados pela Equação 67 (MORAN *et al.*, 2013).

$$\dot{W} = \dot{W}_{VC} + (\rho_s \dot{m}_s) v_s - (\rho_e \dot{m}_e) v_e \quad (67)$$

Sendo ρ e v a massa e o volume específicos, respectivamente. Desprezando \dot{W}_{VC} , V e z devido ser baixa a contribuição, a Equação 66 é reescrita como:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{m}_e (u_e + \rho_e v_e) - \dot{m}_s (u_s + \rho_s v_s) \quad (68)$$

Como não possui vazão mássica de entrada durante o processo de secagem, somente obtendo a vazão mássica de saída, que é a massa de evaporado, a Equação 68 pode ser reduzida como sendo a Equação 69.

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{m}_{ev} (u_{ev} + \rho_{ev} v_{ev}) \quad (69)$$

Conforme Moran *et al.* (2013), a definição de entalpia é dada pela Equação 70:

$$H = u + \rho v \quad (70)$$

Por isso a Equação 69 é reescrita como:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - \dot{m}_{ev}H_{ev} \quad (71)$$

Durante o processo de secagem de sementes a taxa líquida de energia por calor ocorre devido a convecção correspondente a transferência de energia entre duas superfícies de fases distintas, descrita pela Equação 72 (ÇENGEL; GHAJAR, 2012; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

$$\dot{Q} = -hA_s(T - T_{amb}) \quad (72)$$

Sendo que a Equação 72 é denominada como a lei de Newton do resfriamento. A_s corresponde a área da superfície em que ocorre a transferência de calor por convecção, h o coeficiente de transferência de calor por convecção, T_{amb} a temperatura ambiente do meio e T a temperatura da semente, considerando uma temperatura homogênea em todo o material (ÇENGEL; GHAJAR, 2012; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007).

Sabendo-se que U corresponde a:

$$U = m_{semente}c_p\Delta T \quad (73)$$

Em que c_p corresponde a capacidade calorífica à pressão constante, a Equação 71 pode ser reescrita como:

$$\frac{d(m_{semente}c_pT)}{dt} = hA_s(T_{amb} - T) - \dot{m}_{ev}H_{ev}(T) \quad (74)$$

Durante o processo de secagem, tanto a massa do milho varia em relação ao tempo quanto a temperatura (ÇENGEL; GHAJAR, 2012; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2007). Como c_p pode ser considerado constante, a Equação 74 é representada por:

$$\frac{d(m_{semente}T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p} - \frac{\dot{m}_{ev}H_{ev}(T)}{c_p} \quad (75)$$

A massa da semente também pode ser representada como:

$$m_{semente} = (1 + Y_s)m_{ss} \quad (76)$$

Em que m_{ss} corresponde a massa de sólido seco. Portanto:

$$\frac{d((1+Y_s)m_{ss}T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p} - \frac{\dot{m}_{ev}H_{ev}(T)}{c_p} \quad (77)$$

Como a massa de sólido seco é constante em função do tempo, a Equação 77 pode ser reescrita como:

$$\frac{d((1+Y_s)T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p m_{ss}} - \frac{\dot{m}_{ev}H_{ev}(T)}{c_p m_{ss}} \quad (78)$$

A vazão mássica de evaporado variando em função do tempo t_i e t_{i+1} pode ser reescrita como:

$$\dot{m}_{ev} = \frac{m_{semente}|_{t_i} - m_{semente}|_{t_{i+1}}}{t_{i+1} - t_i} \quad (79)$$

$$\dot{m}_{ev} = \frac{m_{ss}(1 + Y_{s i}) - m_{ss}(1 + Y_{s i+1})}{t_{i+1} - t_i}$$

$$\dot{m}_{ev} = \frac{m_{ss}(Y_{s i} - Y_{s i+1})}{t_{i+1} - t_i} \quad (80)$$

Portanto, o balanço de energia pode ser descrito como:

$$\frac{d((1+Y_s)T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p m_{ss}} - \frac{(Y_{s i} - Y_{s i+1}) H_{ev}(T)}{c_p(t_{i+1}-t_i)} \quad (81)$$

4.4.3 Modelos para secagem convencional

Para a obtenção dos modelos matemáticos empíricos da cinética de secagem convencional empregou-se as equações da literatura dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 – Modelos matemáticos de cinética de secagem da semente de milho em camada delgada.

| Designação do modelo | Modelos | |
|------------------------|--|------|
| Newton | $RU = \exp(-kt)$ | (3) |
| Page | $RU = \exp(-kt^n)$ | (4) |
| Henderson e Pabis | $RU = a \cdot \exp(-kt)$ | (5) |
| Logarítmico | $RU = a \cdot \exp(-kt) + c$ | (6) |
| Midilli | $RU = a \exp(-kt^n) + bt$ | (8) |
| Dois Termos | $RU = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$ | (9) |
| Aproximação da Difusão | $RU = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kbt)$ | (13) |
| Hii; Law e Clock | $RU = a \exp(-kt^n) + c \exp(-gt^n)$ | (82) |

Fonte: Adaptado de ARAUJO *et al.*, 2017; COSTA *et al.*, 2015.

Sendo que k , k_0 e k_1 retratam as constantes de secagem, em h^{-1} , a , b , c , g e n os coeficientes de cada modelo, e t o tempo de secagem, em h (ARAÚJO *et al.*, 2017). Para a obtenção da razão de teor de água, deve-se obter o teor de água de equilíbrio do produto (b.s.), o qual pode ser ajustado a partir de um gráfico de temperatura pelo teor de umidade de equilíbrio.

4.4.4 Umidificação das sementes de milho

Após a realização das secagens das sementes de milho, como as sementes possuem baixos valores de teor de umidade, necessitou-se da empregabilidade da umidificação para a obtenção das curvas de secagem.

Para isso, realizou-se a umidificação com as amostras de milho submergidas em água a temperatura ambiente nos tempos de 1, 3, 5, 10, 15 e 20 minutos. Em seguida esperou-se a água uniformizar por toda a semente para serem submetidas a estufa em uma temperatura de 105°C por um período de tempo de 24 horas, obtendo-se o teor de umidade em base seca em função do tempo de hidratação.

4.4.5 Coeficiente de transferência de calor por convecção

Para a obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção empregado na Equação 74, utilizou-se um pirômetro SCANTEMP ST-600.00, uma bandeja com camada delgada de milho, sendo estes milhos completamente secos e uma estufa.

Adicionou-se a bandeja na estufa nas temperaturas de 40°C, 70°C e 100°C, selecionadas experimentalmente, em triplicata e realizou-se a medição das temperaturas com o pirômetro. A medição foi realizada com as sementes retiradas da estufa, a cada 30 segundos, até obter-se a temperatura ambiente.

4.4.6 Área da superfície em que ocorre a transferência de calor por convecção

Para obter a área da superfície em que ocorre a transferência de calor por convecção fez-se uso de 50 sementes que foram submetidas ao processo de secagem.

Com o auxílio de um paquímetro mediu-se a altura, o comprimento e a espessura das sementes e obteve-se a área considerando a semente de milho se assemelhando ao formato de um elipsoide.

4.4.7 Teor de umidade de equilíbrio

Para a obtenção do teor de umidade de equilíbrio empregou-se 10 cadinhos com camada delgada de milho e uma estufa.

Pesou-se cada cadinho juntamente com o milho em temperatura ambiente e deixou-os na estufa convencional (Nova Ética) por um período de 9 dias. A cada dia aumentou-se a temperatura para 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C até 105°C, sendo temperaturas acima da temperatura ambiente, chegando-se a 105°C para garantir que toda a água presente no milho fosse removida. Realizou-se as pesagens para quantificação da massa de amostra, com isso, determinando-se o teor de umidade de equilíbrio em função da temperatura.

4.5 Ajuste matemático dos modelos de secagem em operação periódica

Para o ajuste do modelo intermitente de secagem de sementes, primeiramente, obteve-se o coeficiente de transferência de calor por convecção. Para isso, empregou-se a Equação 81:

$$\frac{d((1+Y_s)T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p m_{ss}} - \frac{(Y_{s,i}-Y_{s,i+1}) H_{ev}(T)}{c_p (t_{i+1}-t_i)}$$

Para o ajuste deste parâmetro, utilizou-se as sementes submetidas a temperatura de 105°C, ou seja, completamente secas. Devido a isso, não há taxa de evaporação, por não haver água presente na semente e a Equação 81 se reduz a:

$$\frac{d(m_{semente}T)}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p} \quad (83)$$

A massa da semente nessa condição não varia em relação ao tempo, e a Equação 83 pode ser reescrita como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{hA_s(T_{amb}-T)}{c_p m_{semente}} \quad (84)$$

Para a obtenção da área superficial e da massa das sementes de milho, considerou-se que as 50 sementes de milho realizadas as medições possuem o formato de um elipsoide e as Equações utilizadas estão expressas de 85 a 87 (VCALC, 2020).

$$V = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{altura}{2} \right) \left(\frac{comprimento}{2} \right) \left(\frac{largura}{2} \right) \quad (85)$$

$$A_s = 4\pi \left(\frac{\left(\frac{largura \ comprimento}{4} \right)^{1,6075} + \left(\frac{largura \ altura}{4} \right)^{1,6075} + \left(\frac{altura \ comprimento}{4} \right)^{1,6075}}{3} \right)^{\frac{1}{1,6075}} \quad (86)$$

$$M = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{altura}{2} \right) \left(\frac{comprimento}{2} \right) \left(\frac{largura}{2} \right) \rho \quad (87)$$

Sendo que V corresponde ao volume da semente de milho ($146,605 \text{ mm}^3$), A_s a área superficial ($141,70 \text{ mm}^2$), M a massa da semente ($0,1824 \text{ g}$) e ρ a massa específica do milho. A massa específica do milho de acordo com Guimarães e Corrêa (1994) é $1,244 \text{ g cm}^{-3}$ e o calor específico do milho corresponde a $2,499 \text{ KJ/Kg } ^\circ\text{C}$ (VERMA, 2000). A Equação 84 pode ser reescrita como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{h*141,70(T_{amb}-T)}{2,499*0,1824} \quad (88)$$

Sendo que a temperatura ambiente do dia era de 29°C .

4.6 Consumo de energia durante o processo de secagem

Durante o processo de secagem, seja a contínua ou a intermitente, ocorre a dependência do consumo de energia para a operação acontecer. Para a obtenção de energia total do processo, empregou-se a Equação 89 para se calcular a energia total da operação contínua e a Equação 90 para a intermitente (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016).

$$E_c = Cp_a(T_a - T_R)t \quad (89)$$

$$E_i = \int_0^t Cp_a(T_a - T_R)dt \quad (90)$$

Em que Cp_a corresponde o calor específico do ar, E_c e E_i o consumo de energia empregado na operação de secagem contínua e intermitente, respectivamente, pela vazão mássica de ar de secagem ($\text{kJ s kg}^{-1}_{\text{ar}}$), T_a a

temperatura de ar na entrada, T_R a temperatura de referência (°C) e t o tempo de operação (s).

Essas equações foram modeladas considerando uma temperatura de referência de 0°C e a temperatura ambiente constante (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016).

As variações da temperatura ambiente utilizada foram consideradas entre 20 e 30°C, devido à variabilidade que ocorreu as secagens das sementes de milho. O teor de umidade inicial empregado foi de 20% (b.s.) e o tempo de secagem de 90 minutos devido os dados experimentais levantados anteriormente, com a secagem em estufa.

4.7 Análises estatísticas

As análises estatísticas utilizadas para verificar a validação dos modelos em estudo foram: qui-quadrado reduzido (χ^2), erro quadrático médio (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), raiz do erro quadrático médio normalizada (NRMSE) e eficiência do modelo (EF), representadas pelas Equações 91 a 95, respectivamente.

$$\chi^2 = \frac{\sum(Y_{S_{exp}} - Y_{S_{cal}})^2}{N_o - N_c} \quad (91)$$

$$MSE = \frac{1}{N_o} \sum (Y_{S_{exp}} - Y_{S_{cal}})^2 \quad (92)$$

$$RMSE = \left(\frac{1}{N_o} \sum (Y_{S_{exp}} - Y_{S_{cal}})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (93)$$

$$NRMSE = \frac{RMSE}{Y_{S_{max}} - Y_{S_{min}}} \quad (94)$$

$$EF = \frac{\sum(Y_{s_{exp}} - \bar{Y}_{s_{exp}})^2 - \sum(Y_{s_{cal}} - Y_{s_{exp}})^2}{\sum(Y_{s_{exp}} - \bar{Y}_{s_{exp}})^2} \quad (95)$$

Em que N_o corresponde ao número de observações, N_c ao número de constantes do modelo em estudo, $\bar{Y}_{s_{exp}}$ o valor da umidade em base seca média experimentalmente, $Y_{s_{máx}}$ e $Y_{s_{mín}}$ os valores da umidade em base seca máxima e mínima.

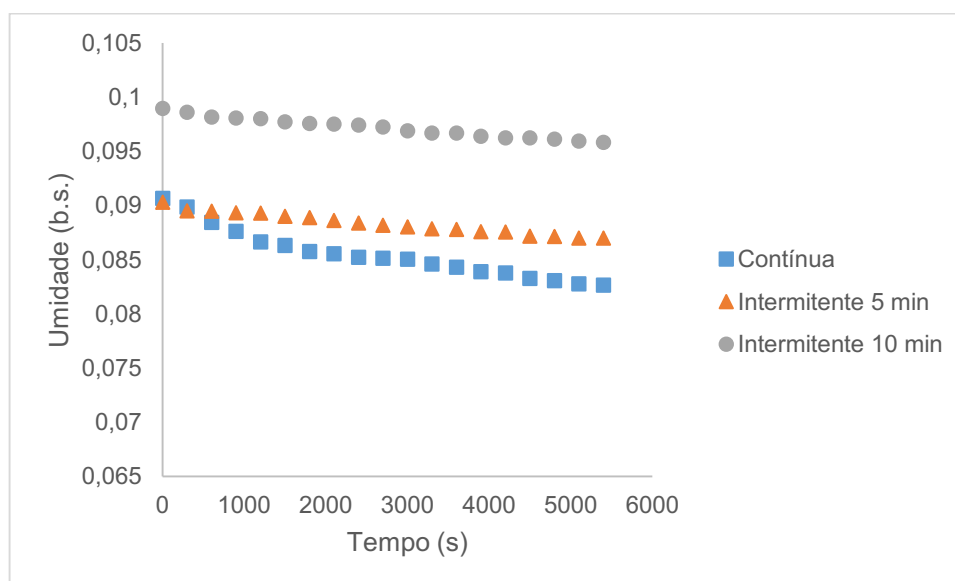
Para os testes de χ^2 , MSE, RMSE e NRMSE, o valor que possui melhor ajuste é de aproximadamente 0, enquanto que para EF, o melhor valor corresponde a 1 (MEISAMI-ASL *et al.*, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Perfil de umidade das sementes

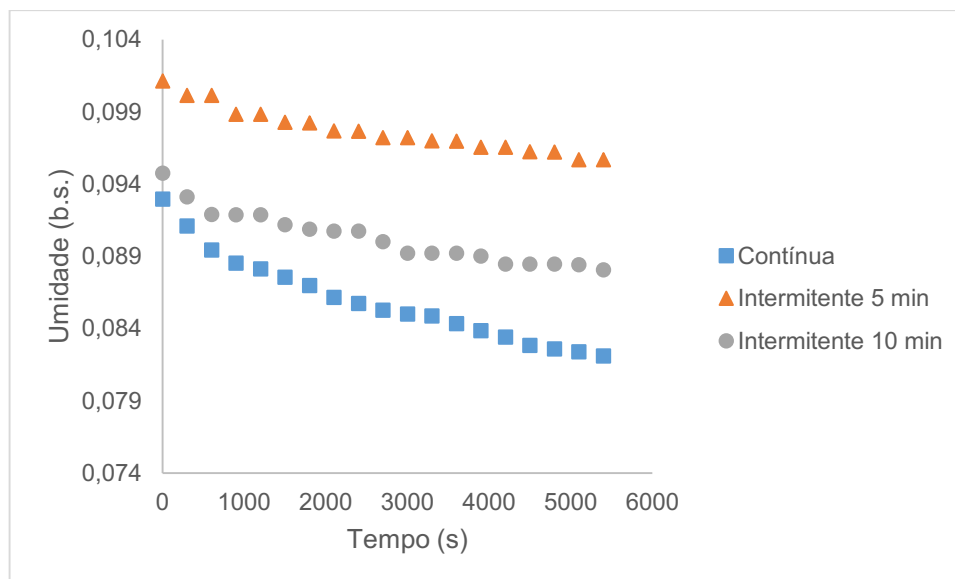
Primeiramente, realizou-se as secagens das sementes de milho nas temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C, em operação contínua e intermitente de 5 e 10 minutos. As temperaturas empregadas variam em uma faixa que ocorre o processo de secagem, mas não ocasionam elevadas danificações nas sementes. Os gráficos do perfil de umidade nas 3 temperaturas estão dispostos nas Figuras 4, 5 e 6, respectivamente.

Figura 4– Perfil de umidade das sementes de milho secas na temperatura de 40°C.



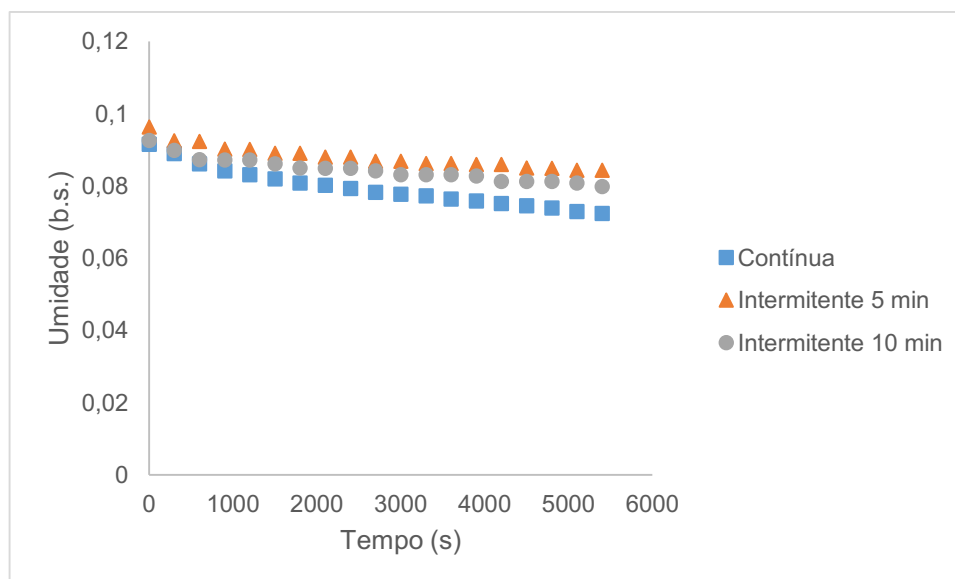
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 5– Perfil de umidade das sementes de milho secas na temperatura de 55°C.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 6– Perfil de umidade das sementes de milho secas na temperatura de 70°C.



Fonte: Autoria própria, 2020.

A partir das Figuras 4 a 6 pode-se analisar que o teor de umidade, em base seca, inicialmente é baixo (8-11%) comparado com o teor de umidade da semente de milho ao chegar nas indústrias, em que se varia de 25-28% (b.s.). Devido a isso, foi necessário o processo de umidificação para obtenção das curvas de secagem

em condições próximas aos processos industriais (EMBRAPA MILHO E SORGO, 2009; SILVA; NOGUEIRA; ROBERTO, 2005; WEINBERG *et al.*, 2008).

Para a análise dos compostos antioxidantes não foi necessária a realização da umidificação das sementes, já que o intuito é a verificação da condição inicial e final do milho em termos de atividade antioxidante e não do teor de água na semente. Empregou-se as sementes após as secagens, tanto convencionais quanto intermitentes, sem umidificar, para avaliação da atividade antioxidante, a fim de se comparar a melhor condição de secagem para a manutenção dos compostos bioativos antioxidantes do milho, e não ocorrer influência do teor de umidade final das sementes nas análises dos compostos bioativos.

5.2 Avaliação do potencial antioxidante das sementes de milho *in natura*

Os resultados de porcentagem de inibição dos radicais DPPH, ABTS e porcentagem de habilidade quelante de Fe (II) para as sementes de milho *in natura* estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados de atividade antioxidante para as sementes de milho *in natura*.

| Tempo | Solvente (v/v) | %I DPPH (30 min) | %I ABTS (6 min) | % Habilidade Quelante |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 1h | MeOH:H ₂ O 95:5 | 50,58±1,59 ^d | 12,96±0,39 ^c | 63,41±1,36 ^{c,d} |
| | MeOH:H ₂ O 70:30 | 79,17±1,44^a | 11,47±0,13 ^d | 56,98±0,66 ^{d,e} |
| | EtOH:H ₂ O 95:5 | 27,21±1,94 ^f | 11,34±0,32 ^{d,e} | 8,46±1,44 ^f |
| | EtOH:H ₂ O 70:30 | 56,98±0,60 ^c | 1,90±0,28 ^g | 67,48±3,26 ^{b,c} |
| 4h | MeOH:H ₂ O 95:5 | 70,55±0,55 ^b | 11,32±0,12 ^{d,e} | 65,04±1,85 ^{b,c,d} |
| | MeOH:H ₂ O 70:30 | 77,69±0,87^a | 14,72±0,42^{a,b} | 63,25±1,19 ^{c,d} |
| | EtOH:H ₂ O 95:5 | 32,66±0,67 ^e | 8,34±0,15 ^f | 14,19±1,57 ^f |
| | EtOH:H ₂ O 70:30 | 71,78±0,83 ^b | 10,11±0,24 ^e | 84,57±1,15^a |
| 24h | MeOH:H ₂ O 95:5 | 53,06±0,53 ^{c,d} | 13,50±0,22 ^{b,c} | 57,53±0,98 ^{d,e} |
| | MeOH:H ₂ O 70:30 | 68,54±0,80 ^b | 15,04±0,24^a | 52,11±1,87 ^e |
| | EtOH:H ₂ O 95:5 | 53,52±1,42 ^{c,d} | 13,45±0,23 ^c | 11,28±1,65 ^f |
| | EtOH:H ₂ O 70:30 | 70,97±1,11 ^b | 15,82±0,20 ^a | 72,58±2,39 ^b |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Resultados expressos como média (n=6) ± desvio padrão. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Tukey.

Pelo método de sequestro do radical livre DPPH os melhores resultados foram observados para os extratos metanol/água 70/30 (v/v) nos tempos de uma e 4 horas, sem apresentar diferenças significativas entre seus valores (p < 0,05).

Verificou-se que menores tempos de extração forneceram melhores valores de atividade antioxidante pelo método DPPH, demonstrando que a cinética de extração dos compostos bioativos foi rápida. Com o aumento do tempo de extração, pode ter ocorrido a decomposição dos compostos antioxidantes da amostra. Este mesmo comportamento foi observado para a extração dos compostos fenólicos dos grãos secos de sorgo, grãos de arroz, caroços de manga, sementes de fenugreek e de koreeb (AHMED *et al.*, 2020; AKBARI; ABDURAHMAN; YUNUS, 2019; DORTA; LOBO; GONZALEZ, 2011; SULTANA; ANWAR; ASHRAF, 2009; SETYANINGSIH *et al.*, 2015; TORRES-LEÓN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2008).

Em relação ao tipo de solvente empregado, verificou-se que o metanol/água extraiu maior quantidade de compostos antioxidantes presentes na semente de milho em comparação ao solvente etanol/água. Isto ocorreu devido a mudança na polaridade do solvente metanol/água para etanol/água alterar a capacidade da dissolução de compostos antioxidantes (SULTANA *et al.*, 2009; TURKMEN *et al.*, 2006; VIJAWALAXMI; JAYALAKSHMI; SREERAMULU, 2015).

Além disso, verificou-se que o solvente metanol/água 70/30 (v/v) extraiu maior quantidade de compostos antioxidantes em relação ao solvente metanol/água 95/5 (v/v). Esses resultados demonstram que o aumento da polaridade levou a uma maior solubilidade dos compostos antioxidantes do milho. Este perfil de extração foi analisado para a atividade antioxidante de grãos empregados na produção de cerveja e para o farelo de trigo (DO *et al.*, 2014; MENESES *et al.*, 2013; MUSA *et al.*, 2011; ZHOU; YU, 2004).

De acordo com os resultados de porcentagem de atividade antioxidante pelo método ABTS (Tabela 6), os melhores extratos foram metanol/água 70/30 (v/v) 4 e 24 horas e etanol/água 70/30 (v/v) 24 horas, sem apresentar diferença significativa entre seus valores. Os resultados observados pelo método ABTS foram diferentes daqueles do DPPH em relação ao tempo de extração. Para o método ABTS maiores tempos forneceram extratos com maior potencial antioxidante. Estes resultados estão de acordo com Spigno, Tramelli e De Faveri (2007) que verificaram que maiores tempos de extração geralmente ocasionam em maiores quantidades de compostos antioxidantes extraídos, resultando em melhores resultados pelo método ABTS.

Por meio dos resultados de porcentagem de habilidade quelante de Fe (II) dos extratos (Tabela 6), pode-se observar que o solvente etanol/água 70/30 (v/v) 4h apresentou maior atividade antioxidante. De acordo com Costa *et al.* (2012) e Ozsoy *et al.* (2008), este comportamento é esperado pois o solvente etanol/água é eficiente na extração de compostos com elevada habilidade quelante.

Como nos métodos DPPH e ABTS os antioxidantes da amostra reagem com os radicais por reação de oxirredução, escolheu-se a condição de extração com metanol/água 70/30 (v/v) por 4 h para ser empregada na avaliação da atividade antioxidante do milho após as secagens. No caso da habilidade quelante, foi

escolhida a condição etanol/água 70/30 (v/v) 4h para preparar os extratos com o milho seco, visto que a medida da capacidade antioxidante se dá pela habilidade dos compostos da amostra em formar complexos estáveis com o Fe (II).

5.3 Análise da capacidade antioxidante dos extratos das sementes de milho submetidas às secagens contínua e intermitente

Preparou-se os extratos com as sementes de milho submetidas às secagens contínua e intermitente, e avaliou-se as atividades antioxidantes pelos métodos de sequestro dos radicais DPPH e ABTS e habilidade quelante. Os resultados de porcentagem de inibição e habilidade quelante estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de atividade antioxidante para as sementes de milho após as secagens contínua e intermitente.

| Secagem | Temperatura (°C) | %I DPPH* (30 min) | I% ABTS* (6 min) | % Habilidade Quelante** |
|------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Contínua | 40 | 55,14±0,74 ^c | 8,82±0,14 ^b | 24,25±0,25^{a,b} |
| | 55 | 52,94±0,55 ^{c,d} | 5,21±0,13 ^{d,e} | 16,90±0,61 ^c |
| | 70 | 51,13±0,64 ^d | 4,68±0,15 ^e | 4,34±0,39 ^e |
| Intermitente 5 min | 40 | 69,52±0,64^a | 8,98±0,14^{a,b} | 23,73±0,32^{a,b} |
| | 55 | 71,38±0,55^a | 6,38±0,12 ^c | 25,07±0,54^a |
| | 70 | 46,06±0,89 ^e | 4,03±0,11 ^f | 19,32±0,46 ^c |
| Intermitente 10 min | 40 | 68,40±0,78^a | 9,39±0,09^a | 24,73±0,37^{a,b} |
| | 55 | 58,98±0,55 ^b | 5,53±0,08 ^d | 22,56±0,82 ^b |
| | 70 | 51,91±1,26 ^{c,d} | 5,39±0,10 ^d | 14,00±0,90 ^d |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=6). Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferenças significativas (p<0,05) pelo teste de Tukey.

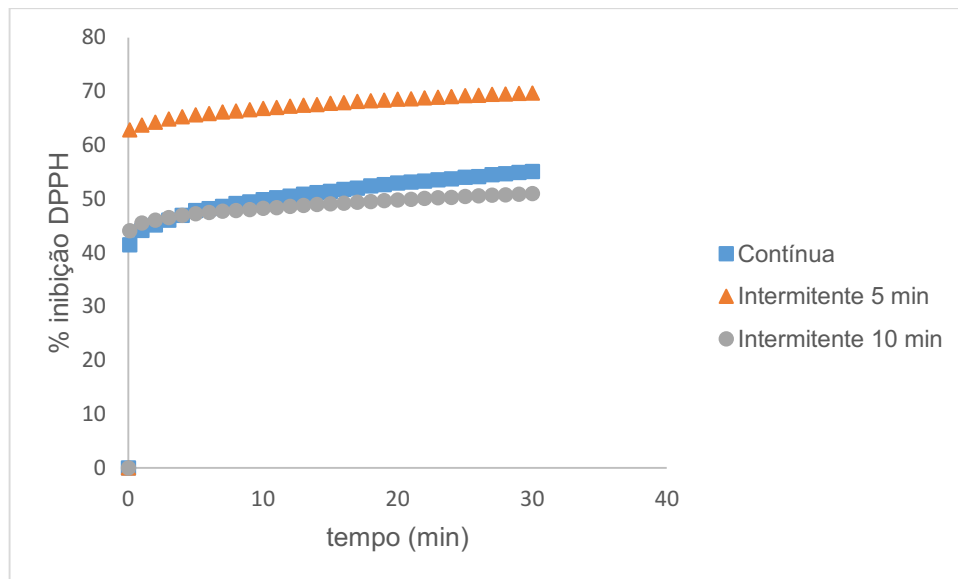
* extração com metanol/água 70/30 4h; ** extração com etanol/água 70/30 4h.

Os resultados de porcentagem de inibição do radical DPPH demonstram que as secagens intermitentes de 5 minutos à 40 °C e 55 °C e 10 minutos à 40 °C foram as que apresentaram as melhores respostas, não possuindo diferenças significativas entre seus valores ($p < 0,05$). Para o método ABTS os melhores resultados foram obtidos com os extratos a partir das secagens intermitente de 5 e 10 minutos à 40 °C, sem apresentar diferenças significativas entre seus valores ($p < 0,05$). Os melhores resultados de porcentagem de habilidade quelante de Fe (II) foram obtidos a partir das secagens intermitente de 5 minutos à 40 °C e 55 °C e 10 minutos à 55 °C e contínua à 40 °C. Esses resultados demonstram que a secagem intermitente em temperaturas mais amenas é uma boa alternativa na manutenção dos compostos antioxidantes do milho. Observa-se uma diminuição considerável nas atividades antioxidantes quando a temperatura de secagem foi de 70 °C nos três métodos estudados, podendo ser atribuída a decomposição dos compostos antioxidantes do milho (NAGEL *et al.*, 2017).

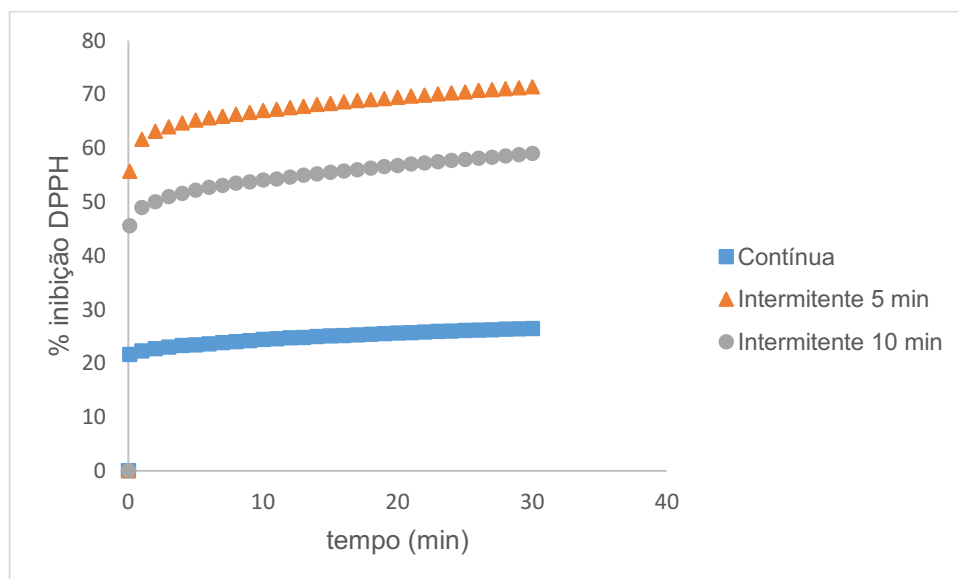
Observa-se que em todas as condições de secagem houve uma diminuição das atividades antioxidantes quando comparado aos extratos preparados com as sementes *in natura*. Pelo método DPPH a diminuição da atividade antioxidante foi de 10,52%, 8,12% e 11,96% para as secagens intermitente de 5 minutos à 40°C e 55°C e 10 minutos à 55°C, respectivamente. A maior redução da atividade foi de 40,71%, para a secagem intermitente de 5 minutos à 70°C. Esses resultados estão de acordo com a observação de Keser *et al.* (2020), Li *et al.* (2020) e Kim *et al.* (2006) que relatam a diminuição da atividade antioxidante devido a exposição das sementes a temperaturas maiores do que a ambiente.

Xu *et al.* (2010) e Fu *et al.* (2016) demonstraram que o conteúdo fenólico das sementes de milho se correlacionou positivamente com a eliminação do radical DPPH, podendo-se sugerir a decomposição destas com a exposição a temperaturas maiores que 55°C.

Foram obtidas as curvas cinéticas da reação entre os extratos e o DPPH, conforme as Figuras 7, 8 e 9, correspondendo às temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C, respectivamente.

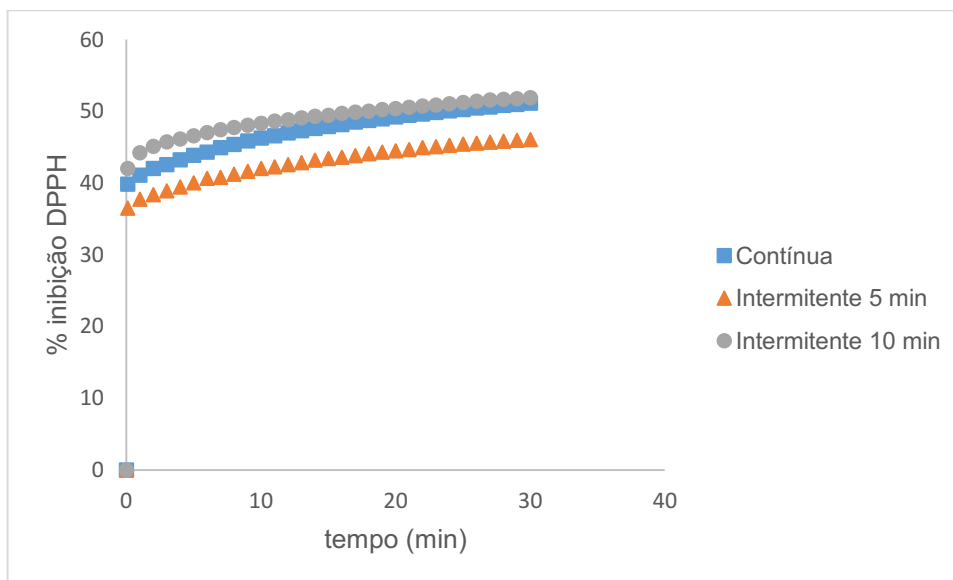
Figura 7 – Curva cinética DPPH na temperatura de 40°C.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 8– Curva cinética DPPH na temperatura de 55°C.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 9 – Curva cinética DPPH na temperatura de 70°C.

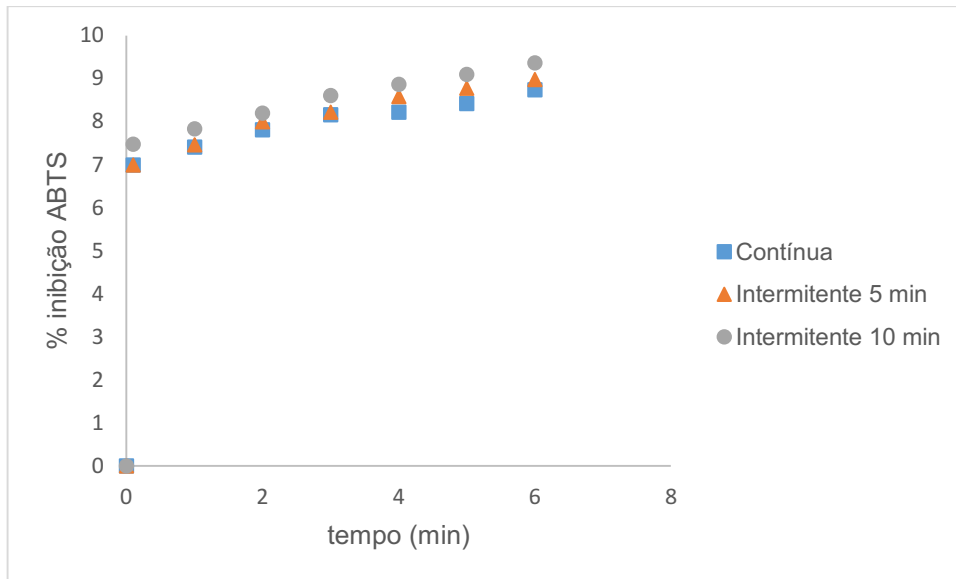


Fonte: Autoria própria, 2020.

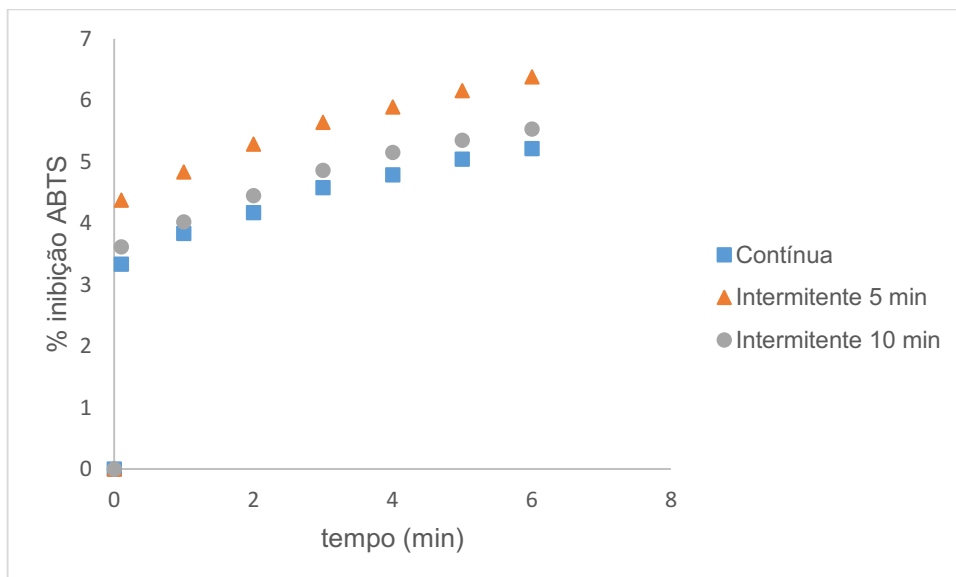
A partir das curvas cinéticas relacionando o tempo com a porcentagem de sequestro de DPPH, verificou-se, segundo a classificação de Sánchez-Moreno *et al.* (1999), que os extratos obtidos a partir das secagens intermitente de 5 minutos a 40°C e 55°C e intermitente de 10 minutos a 55°C podem ser considerados de cinética rápida (consumo de 50% do radical em menos de 5 minutos). O extrato obtido a partir da secagem intermitente de 5 minutos a 70°C, de cinética lenta (consumo de 50% do radical em mais de 30 minutos) e os demais extratos de cinética intermediária (consumo de 50% do radical entre 5 e 30 minutos).

Comparando-se as porcentagens de inibição do cátion radical ABTS do extrato do milho *in natura* com os valores obtidos após as secagens, observa-se uma diminuição dos valores de 39,00% e 36,21%, para as secagens intermitente de 5 e 10 minutos à 40°C, respectivamente, sendo as menores perdas. A maior redução do potencial antioxidante para este método foi observada para a secagem intermitente de 5 minutos à 70°C, com um valor de 72,62%.

Foram obtidas as curvas cinéticas de porcentagem de inibição de ABTS, expressas a seguir nas Figuras 10, 11 e 12.

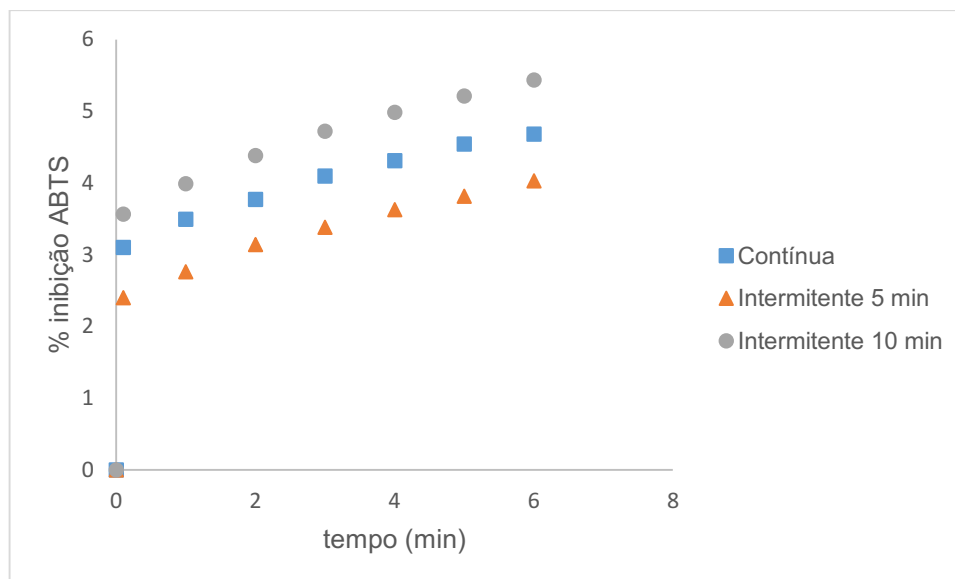
Figura 10– Curva cinética ABTS na temperatura de 40°C.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 11– Curva cinética ABTS na temperatura de 55°C.

Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 12– Curva cinética ABTS na temperatura de 70°C.



Fonte: Autoria própria, 2020.

As curvas cinéticas de porcentagem de inibição de ABTS pelo tempo, demonstraram pouco aumento nos percentuais comparando o tempo zero com o de 6 minutos, sendo necessário, provavelmente, um tempo maior para a reação se completar, ou um volume maior de extrato para reagir com o ABTS.

Pelo método de habilidade quelante, os extratos preparados com as sementes de milho após a secagem (Tabela 7) apresentaram uma diminuição no percentual de atividade, quando comparado com as sementes de milho *in natura*, sendo os valores de 71,94%, 70,36%, 70,76% e 71,33%, para as secagens intermitente de 5 minutos à 40 °C e 55°C e 10 minutos à 55 °C e contínua à 40 °C, respectivamente. Estas condições apresentaram os melhores valores de habilidade quelante, sendo observada uma diminuição progressiva em todas as condições quando a temperatura foi aumentada para 70°C. A maior redução da habilidade quelante foi de 95,04% para a secagem contínua à 70°C.

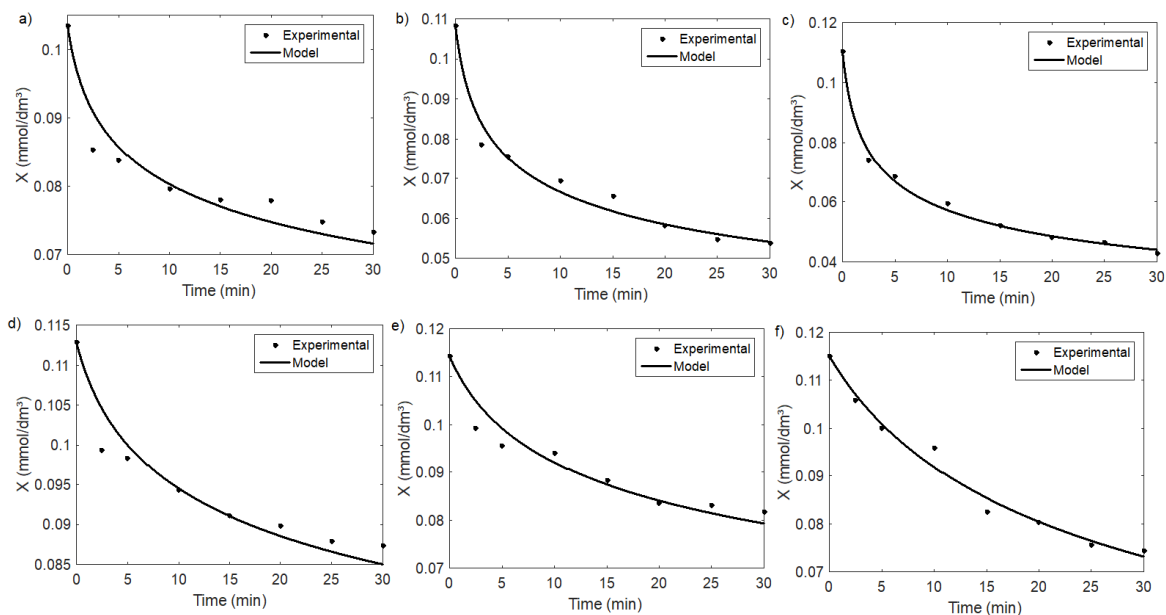
Com os resultados de atividade antioxidante obtidos pode-se observar que altas temperaturas acarretam em uma diminuição do potencial. Manach *et al.* (2004) sugeriram que a utilização de temperaturas mais altas durante a secagem acelerou na oxidação de compostos fenólicos e diminuição da sua atividade específica. Larrauri *et al.* (1997) retratam a degradação dos compostos fenólicos

de diferentes produtos agrícolas a diferentes taxas durante a secagem, devido às condições físicas e físico-químicas dos compostos fenólicos individuais de cada produto e as interações desses com outros componentes na matriz alimentar. Zilic *et al.* (2012) demonstraram que teores elevados de compostos fenólicos em semente de milho contribuem para maiores porcentagens de atividade antioxidante.

5.4 Cinética de reação para os métodos de DPPH e ABTS

Os dados das Figuras 13 e 14 e das Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados obtidos para os modelos cinéticos das concentrações de DPPH e de ABTS^{•+} ao longo do tempo, para os valores de k e α com os melhores ajustes, para as sementes que apresentaram a menor e maior atividade antioxidante, sendo para o teste de DPPH a secagem intermitente a 70°C e 5 minutos de intermitência com menor atividade e 55°C com 5 minutos de intermitência com maior atividade antioxidante, e secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência com menor atividade antioxidante e 40°C com 10 minutos de intermitência com mais atividade para o teste ABTS^{•+}. A concentração inicial de DPPH calculada foi de 0,1192 mM e ABTS^{•+} de 2,4214 mM (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995; RUFINO *et al.*, 2007).

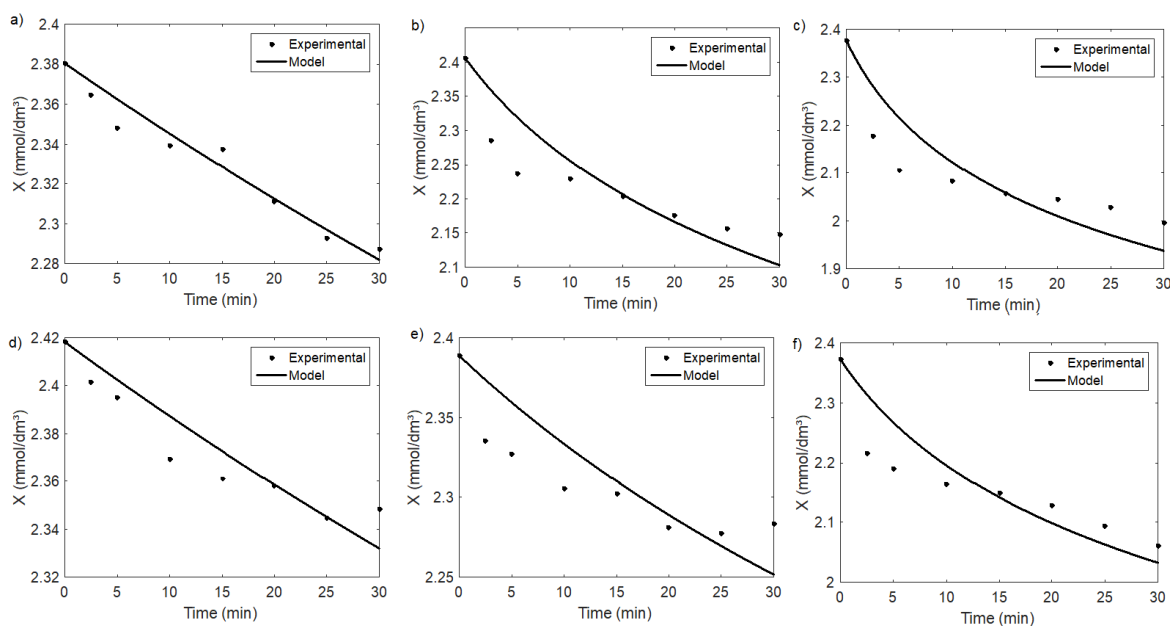
Figura 13– Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Semente submetida a secagem intermitente a 55°C com 5 minutos de intermitência, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=10$; (b) semente submetida a secagem intermitente a 55°C com 5 minutos de intermitência, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=10$; (c) semente submetida a secagem intermitente a 55°C com 5 minutos de intermitência, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=6$; (d) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=7$; (e) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=5$; (f) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha=4$.

Figura 14– Consumo de ABTS ao longo do tempo em função da ordem de reação.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Semente submetida a secagem intermitente a 40°C com 10 minutos de intermitência, $T=20^\circ\text{C}$, $\alpha=5$; (b) semente submetida a secagem intermitente a 40°C com 10 minutos de intermitência, $T=40^\circ\text{C}$, $\alpha=6$; (c) semente submetida a secagem intermitente a 40°C com 10 minutos de intermitência, $T=50^\circ\text{C}$, $\alpha=10$; (d) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=20^\circ\text{C}$, $\alpha=10$; (e) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=40^\circ\text{C}$, $\alpha=10$; (f) semente submetida a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência, $T=50^\circ\text{C}$, $\alpha=10$.

Tabela 8– Valores de k para a cinética do DPPH, variando temperaturas reacionais.

| Semente submetida a secagem intermitente a 55 °C com 5 min de intermitência | | Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | |
|--|-----------|--|-----------|
| α | 10 | α | 10 |
| k (20 °C) | 7,22E+07 | k (20 °C) | 1,47E+07 |
| χ^2 | 8,62E-06 | χ^2 | 6,45E-06 |
| MSE | 6,46E-06 | MSE | 4,84E-06 |
| RMSE | 2,54E-03 | RMSE | 2,20E-03 |
| NRMSE | 8,42E-02 | NRMSE | 8,63E-02 |
| EF | 9,19E-01 | EF | 9,22E-01 |
| α | 6 | α | 7 |
| k (40 °C) | 1,40E+04 | k (40 °C) | 1,99E+04 |
| χ^2 | 8,58E-06 | χ^2 | 1,01E-05 |
| MSE | 6,44E-06 | MSE | 7,54E-06 |
| RMSE | 2,54E-03 | RMSE | 2,75E-03 |
| NRMSE | 4,65E-02 | NRMSE | 8,45E-02 |
| EF | 9,77E-01 | EF | 9,27E-01 |
| α | 5 | α | 4 |
| k (50 °C) | 2,16E+03 | k (50 °C) | 2,11E+01 |
| χ^2 | 2,94E-06 | χ^2 | 4,82E-06 |
| MSE | 2,21E-06 | MSE | 3,62E-06 |
| RMSE | 1,49E-03 | RMSE | 1,90E-03 |
| NRMSE | 2,20E-02 | NRMSE | 4,67E-02 |
| EF | 9,95E-01 | EF | 9,82E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 9– Valores de k para a cinética do ABTS, variando temperaturas reacionais.

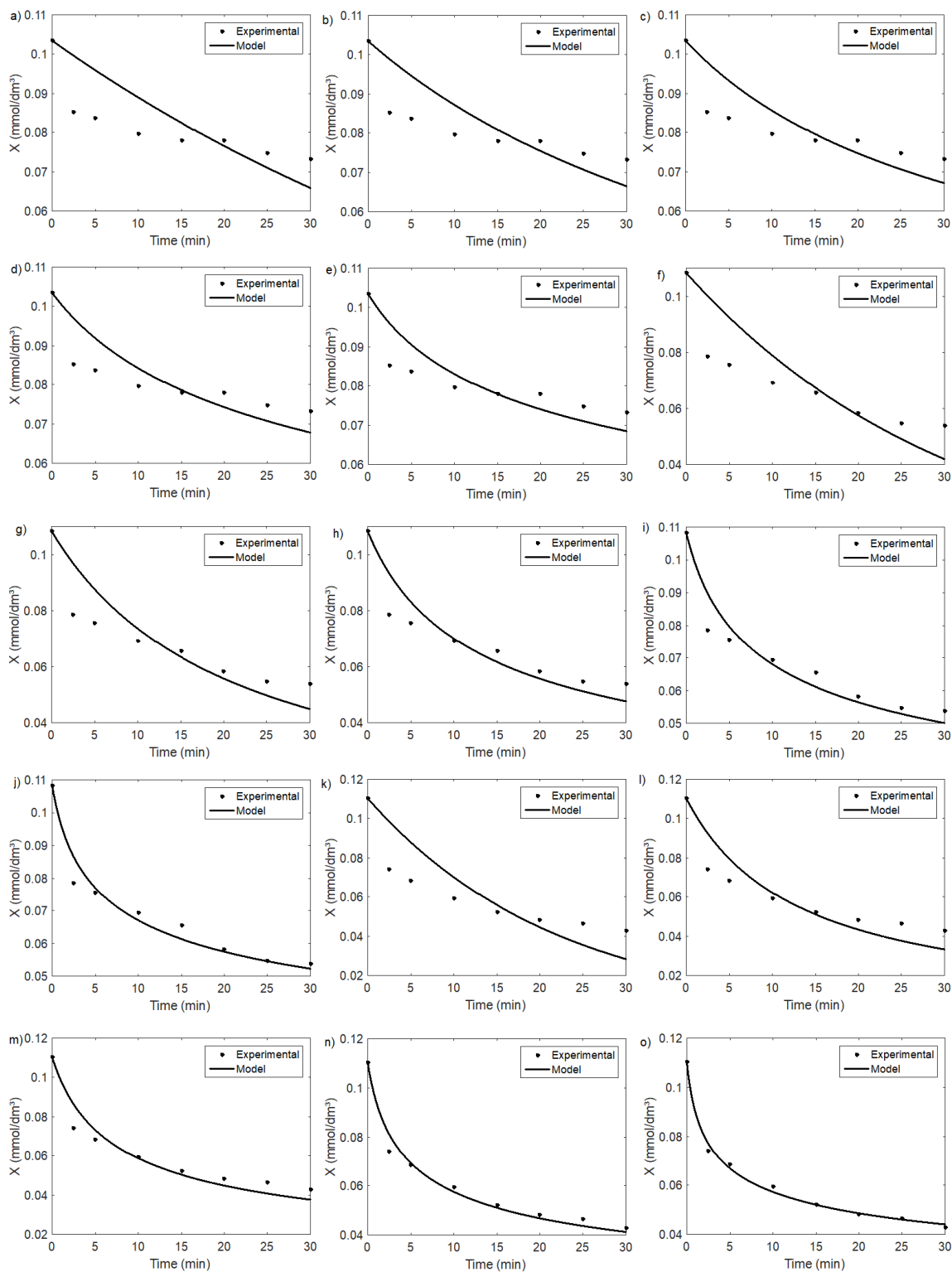
| Semente submetida a secagem intermitente a 40°C com 10 min de intermitência | | Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | |
|---|----------|---|----------|
| α | 5 | α | 6 |
| k (20 °C) | 4,78E-05 | k (20 °C) | 1,61E-05 |
| χ^2 | 6,80E-05 | χ^2 | 1,42E-04 |
| MSE | 5,10E-05 | MSE | 1,06E-04 |
| RMSE | 7,14E-03 | RMSE | 1,03E-02 |
| NRMSE | 7,65E-02 | NRMSE | 1,40E-01 |
| EF | 9,47E-01 | EF | 8,34E-01 |
| α | 10 | α | 10 |
| k (40 °C) | 3,23E-06 | k (40 °C) | 1,03E-06 |
| χ^2 | 2,59E-03 | χ^2 | 7,43E-04 |
| MSE | 1,94E-03 | MSE | 5,57E-04 |
| RMSE | 4,41E-02 | RMSE | 2,36E-02 |
| NRMSE | 1,71E-01 | NRMSE | 2,12E-01 |
| EF | 6,89E-01 | EF | 5,46E-01 |
| α | 10 | α | 10 |
| k (50 °C) | 8,10E-06 | k (50 °C) | 4,70E-06 |
| χ^2 | 5,40E-03 | χ^2 | 3,19E-03 |
| MSE | 4,06E-03 | MSE | 2,39E-03 |
| RMSE | 6,36E-02 | RMSE | 4,89E-02 |
| NRMSE | 1,67E-01 | NRMSE | 1,57E-01 |
| EF | 6,86E-01 | EF | 6,99E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Por meio das Figuras 13 e 14 e das Tabelas 8 e 9, pode-se perceber que os valores de k e α variaram conforme a temperatura do meio reacional, verificando-se a influência dos efeitos térmicos na estrutura química dos componentes antioxidantes presentes no material, o que também indica modificações nos mecanismos de reação. Os resultados obtidos corroboram com a evidencia que os efeitos térmicos alteraram a atividade antioxidante dos componentes bioativos presentes no material.

Como os valores de α variaram com a temperatura, não é possível obter um valor de energia de ativação comum reacional, pois há indícios de alterações no mecanismo de reação. Neste sentido, ajustou-se um modelo generalizando, ao se propor um mesmo valor de α para todas as condições experimentais. As Figuras 15 a 18 e Tabelas 10 e 11 representam os ajustes realizados, considerando o mesmo mecanismo de reação para o modelo generalizado.

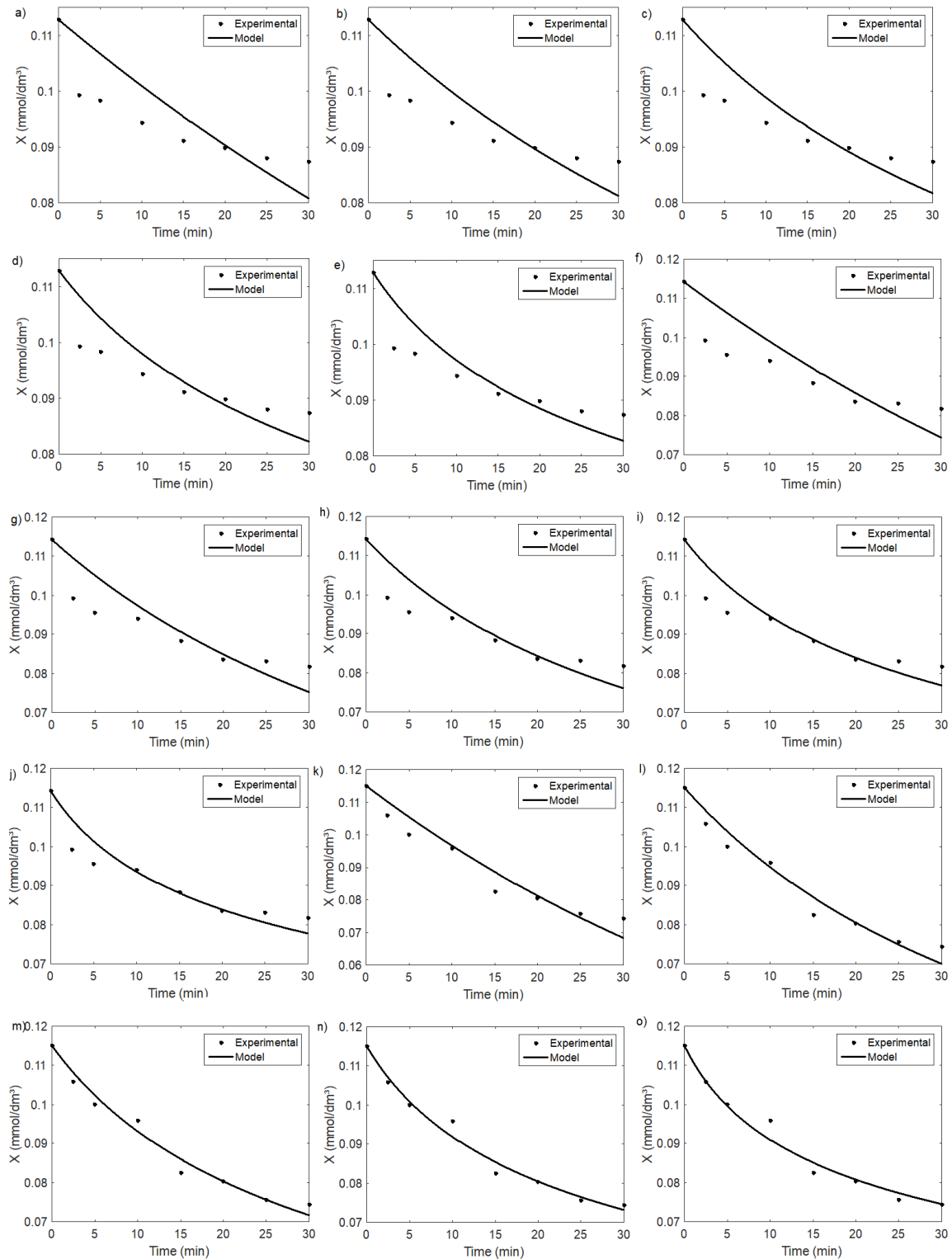
Figura 15– Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 55°C com 5 minutos de intermitência.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) $T=20^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (b) $T=20^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (c) $T=20^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (d) $T=20^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (e) $T=20^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$; (f) $T=40^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (g) $T=40^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (h) $T=40^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (i) $T=40^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (j) $T=40^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$; (k) $T=50^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (l) $T=50^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (m) $T=50^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (n) $T=50^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (o) $T=50^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$

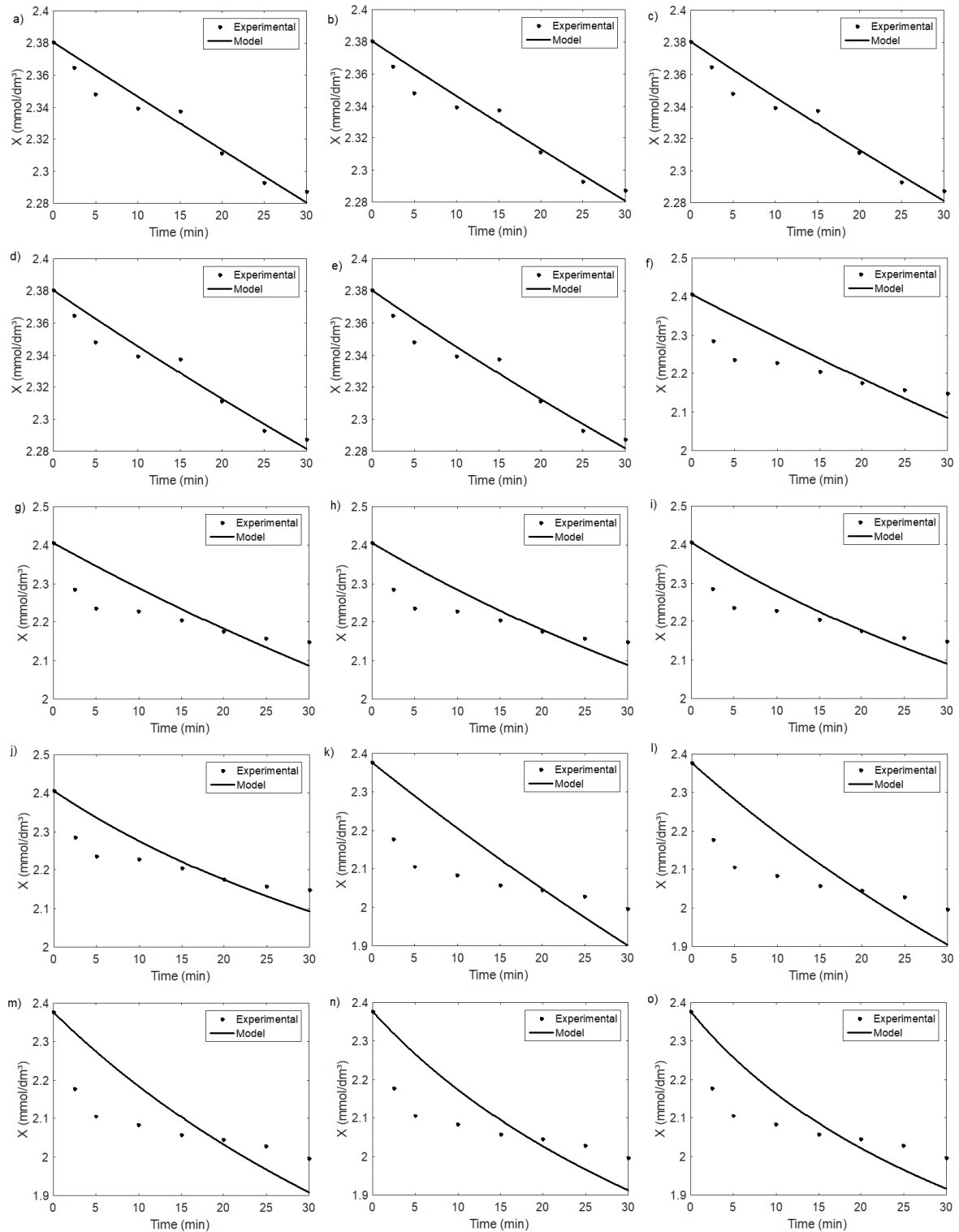
Figura 16– Consumo de DPPH ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (b) $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (c) $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (d) $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (e) $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$; (f) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (g) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (h) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (i) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (j) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$; (k) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=1$; (l) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=2$; (m) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=3$; (n) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=4$; (o) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ e $\alpha=5$

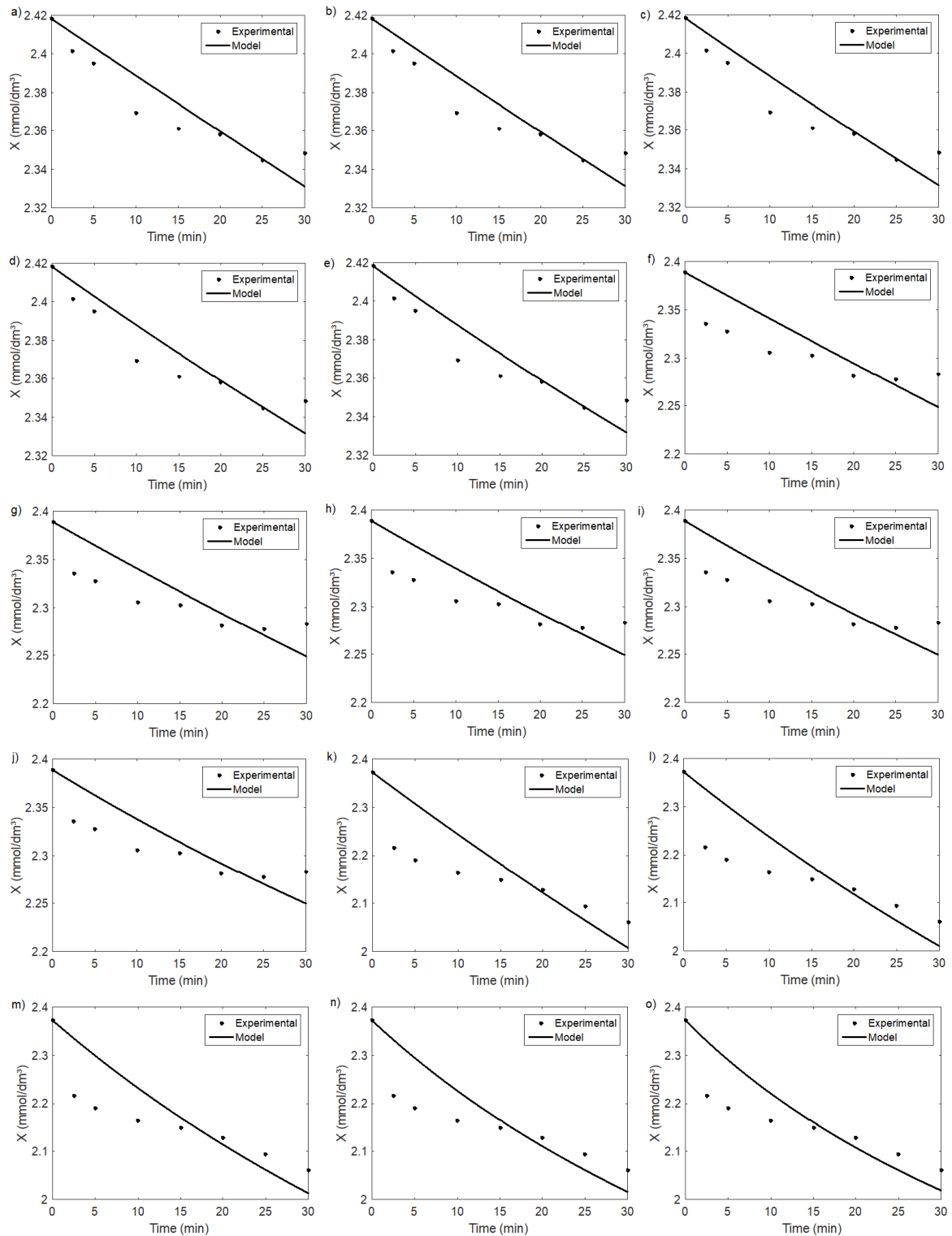
Figura 17– Consumo de ABTS⁺ ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 40 °C com 10 minutos de intermitência.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) T=20 °C e $\alpha=1$; (b) T=20 °C e $\alpha=2$; (c) T=20 °C e $\alpha=3$; (d) T=20 °C e $\alpha=4$; (e) T=20 °C e $\alpha=5$; (f) T=40 °C e $\alpha=1$; (g) T=40 °C e $\alpha=2$; (h) T=40 °C e $\alpha=3$; (i) T=40 °C e $\alpha=4$; (j) T=40 °C e $\alpha=5$; (k) T=50 °C e $\alpha=1$; (l) T=50 °C e $\alpha=2$; (m) T=50 °C e $\alpha=3$; (n) T=50 °C e $\alpha=4$; (o) T=50 °C e $\alpha=5$

Figura 18– Consumo de ABTS⁺ ao longo do tempo em função da ordem de reação para as sementes submetidas a secagem intermitente a 70°C com 5 minutos de intermitência.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) T=20 °C e $\alpha=1$; (b) T=20 °C e $\alpha=2$; (c) T=20 °C e $\alpha=3$; (d) T=20 °C e $\alpha=4$; (e) T=20 °C e $\alpha=5$; (f) T=40 °C e $\alpha=1$; (g) T=40 °C e $\alpha=2$; (h) T=40 °C e $\alpha=3$; (i) T=40 °C e $\alpha=4$; (j) T=40 °C e $\alpha=5$; (k) T=50 °C e $\alpha=1$; (l) T=50 °C e $\alpha=2$; (m) T=50 °C e $\alpha=3$; (n) T=50 °C e $\alpha=4$; (o) T=50 °C e $\alpha=5$

Tabela 10– Valores de k para a cinética do DPPH, variando temperaturas e ordem de reação.

| Semente submetida a secagem intermitente a 55 °C com 5 min de intermitência | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| α | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| k (20 °C) | 1,50E-02 | 1,79E-01 | 2,14E+00 | 2,56E+01 | 9,06E+02 |
| χ^2 | 8,86E-05 | 7,29E-05 | 5,91E-05 | 4,72E-05 | 3,71E-05 |
| MSE | 6,64E-05 | 5,47E-05 | 4,43E-05 | 3,54E-05 | 2,78E-05 |
| RMSE | 8,15E-03 | 7,39E-03 | 6,66E-03 | 5,95E-03 | 5,27E-03 |
| NRMSE | 2,70E-01 | 2,45E-01 | 2,21E-01 | 1,97E-01 | 1,75E-01 |
| EF | 1,71E-01 | 3,18E-01 | 4,47E-01 | 5,58E-01 | 6,53E-01 |
| k (40 °C) | 3,17E-02 | 4,36E-01 | 5,93E+00 | 7,97E+01 | 1,06E+03 |
| χ^2 | 1,69E-04 | 1,02E-04 | 5,74E-05 | 3,00E-05 | 1,51E-05 |
| MSE | 1,27E-04 | 7,61E-05 | 4,30E-05 | 2,25E-05 | 1,13E-05 |
| RMSE | 1,12E-02 | 8,74E-03 | 6,56E-03 | 4,74E-03 | 3,36E-03 |
| NRMSE | 2,06E-01 | 1,60E-01 | 1,20E-01 | 8,68E-02 | 6,16E-02 |
| EF | 5,47E-01 | 7,26E-01 | 8,46E-01 | 9,20E-01 | 9,60E-01 |
| k (50 °C) | 4,53E-02 | 7,00E-01 | 1,04E+01 | 1,50E+02 | 2,16E+03 |
| χ^2 | 2,40E-04 | 1,10E-04 | 4,09E-05 | 1,10E-05 | 2,94E-06 |
| MSE | 1,80E-04 | 8,24E-05 | 3,07E-05 | 8,27E-06 | 2,21E-06 |
| RMSE | 1,34E-02 | 9,08E-03 | 5,54E-03 | 2,88E-03 | 1,49E-03 |
| NRMSE | 1,99E-01 | 1,34E-01 | 8,20E-02 | 4,26E-02 | 2,20E-02 |
| EF | 5,79E-01 | 8,08E-01 | 9,28E-01 | 9,81E-01 | 9,95E-01 |
| Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | | | | | |
| α | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| k (20 °C) | 1,11E-02 | 1,15E-01 | 1,19E+00 | 1,23E+01 | 1,27E+02 |
| χ^2 | 4,82E-05 | 4,05E-05 | 3,36E-05 | 2,77E-05 | 2,25E-05 |
| MSE | 3,62E-05 | 3,04E-05 | 2,52E-05 | 2,08E-05 | 1,69E-05 |
| RMSE | 6,01E-03 | 5,51E-03 | 5,02E-03 | 4,56E-03 | 4,11E-03 |
| NRMSE | 2,36E-01 | 2,16E-01 | 1,97E-01 | 1,79E-01 | 1,61E-01 |
| EF | 4,19E-01 | 5,13E-01 | 5,95E-01 | 6,67E-01 | 7,29E-01 |
| k (40 °C) | 1,43E-02 | 1,51E-01 | 1,60E+00 | 1,69E+01 | 1,79E+02 |
| χ^2 | 5,78E-05 | 4,50E-05 | 3,46E-05 | 2,61E-05 | 1,93E-05 |
| MSE | 4,34E-05 | 3,38E-05 | 2,59E-05 | 1,96E-05 | 1,45E-05 |
| RMSE | 6,59E-03 | 5,81E-03 | 5,09E-03 | 4,42E-03 | 3,81E-03 |
| NRMSE | 2,03E-01 | 1,79E-01 | 1,57E-01 | 1,36E-01 | 1,17E-01 |
| EF | 5,82E-01 | 6,75E-01 | 7,50E-01 | 8,12E-01 | 8,60E-01 |
| k (50 °C) | 1,74E-02 | 1,86E-01 | 1,99E+00 | 2,11E+01 | 2,23E+02 |
| χ^2 | 2,07E-05 | 1,12E-05 | 6,29E-06 | 4,82E-06 | 5,80E-06 |
| MSE | 1,55E-05 | 8,37E-06 | 4,72E-06 | 3,62E-06 | 4,35E-06 |
| RMSE | 3,94E-03 | 2,89E-03 | 2,17E-03 | 1,90E-03 | 2,09E-03 |
| NRMSE | 9,67E-02 | 7,10E-02 | 5,33E-02 | 4,67E-02 | 5,12E-02 |
| EF | 9,23E-01 | 9,58E-01 | 9,77E-01 | 9,82E-01 | 9,78E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 11– Valores de k para a cinética do ABTS⁺, variando temperaturas e ordem de reação.

| Semente submetida a secagem intermitente a 40 °C com 10 min de intermitência | | | | | |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| α | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| k (20 °C) | 1,43E-03 | 6,12E-04 | 2,62E-04 | 1,12E-04 | 4,78E-05 |
| χ² | 7,66E-05 | 7,42E-05 | 7,20E-05 | 6,99E-05 | 6,80E-05 |
| MSE | 5,74E-05 | 5,56E-05 | 5,40E-05 | 5,24E-05 | 5,10E-05 |
| RMSE | 7,58E-03 | 7,46E-03 | 7,35E-03 | 7,24E-03 | 7,14E-03 |
| NRMSE | 8,12E-02 | 7,99E-02 | 7,87E-02 | 7,76E-02 | 7,65E-02 |
| EF | 9,41E-01 | 9,43E-01 | 9,44E-01 | 9,46E-01 | 9,47E-01 |
| k (40 °C) | 4,78E-03 | 2,12E-03 | 9,42E-04 | 4,18E-04 | 1,86E-04 |
| χ² | 5,20E-03 | 4,85E-03 | 4,51E-03 | 4,19E-03 | 3,89E-03 |
| MSE | 3,90E-03 | 3,64E-03 | 3,38E-03 | 3,14E-03 | 2,91E-03 |
| RMSE | 6,25E-02 | 6,03E-02 | 5,82E-02 | 5,61E-02 | 5,40E-02 |
| NRMSE | 2,42E-01 | 2,34E-01 | 2,25E-01 | 2,17E-01 | 2,09E-01 |
| EF | 3,76E-01 | 4,18E-01 | 4,59E-01 | 4,97E-01 | 5,34E-01 |
| k (50 °C) | 7,44E-03 | 3,47E-03 | 1,63E-03 | 7,61E-04 | 3,57E-04 |
| χ² | 1,50E-02 | 1,36E-02 | 1,23E-02 | 1,11E-02 | 9,95E-03 |
| MSE | 1,12E-02 | 1,02E-02 | 9,22E-03 | 8,31E-03 | 7,46E-03 |
| RMSE | 1,06E-01 | 1,01E-01 | 9,60E-02 | 9,12E-02 | 8,64E-02 |
| NRMSE | 2,78E-01 | 2,65E-01 | 2,52E-01 | 2,40E-01 | 2,27E-01 |
| EF | 1,31E-01 | 2,10E-01 | 2,85E-01 | 3,56E-01 | 4,22E-01 |
| Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | | | | | |
| α | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| k (20 °C) | 1,22E-03 | 5,14E-04 | 2,16E-04 | 9,09E-05 | 3,82E-05 |
| χ² | 1,67E-04 | 1,62E-04 | 1,56E-04 | 1,51E-04 | 1,46E-04 |
| MSE | 1,25E-04 | 1,21E-04 | 1,17E-04 | 1,14E-04 | 1,10E-04 |
| RMSE | 1,12E-02 | 1,10E-02 | 1,08E-02 | 1,07E-02 | 1,05E-02 |
| NRMSE | 1,52E-01 | 1,49E-01 | 1,47E-01 | 1,45E-01 | 1,42E-01 |
| EF | 8,05E-01 | 8,11E-01 | 8,17E-01 | 8,23E-01 | 8,28E-01 |
| k (40 °C) | 2,02E-03 | 8,68E-04 | 3,74E-04 | 1,61E-04 | 6,93E-05 |
| χ² | 1,00E-03 | 9,69E-04 | 9,39E-04 | 9,09E-04 | 8,79E-04 |
| MSE | 7,51E-04 | 7,27E-04 | 7,04E-04 | 6,82E-04 | 6,60E-04 |
| RMSE | 2,74E-02 | 2,70E-02 | 2,65E-02 | 2,61E-02 | 2,57E-02 |
| NRMSE | 2,46E-01 | 2,42E-01 | 2,38E-01 | 2,34E-01 | 2,30E-01 |
| EF | 3,88E-01 | 4,07E-01 | 4,26E-01 | 4,44E-01 | 4,62E-01 |
| k (50 °C) | 5,57E-03 | 2,53E-03 | 1,15E-03 | 5,24E-04 | 2,39E-04 |
| χ² | 6,69E-03 | 6,21E-03 | 5,75E-03 | 5,32E-03 | 4,91E-03 |
| MSE | 5,02E-03 | 4,66E-03 | 4,31E-03 | 3,99E-03 | 3,68E-03 |
| RMSE | 7,08E-02 | 6,82E-02 | 6,57E-02 | 6,32E-02 | 6,07E-02 |
| NRMSE | 2,27E-01 | 2,19E-01 | 2,11E-01 | 2,03E-01 | 1,95E-01 |
| EF | 3,68E-01 | 4,14E-01 | 4,57E-01 | 4,98E-01 | 5,36E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Com base nos resultados obtidos nas Tabelas 10 e 11 e por meio dos gráficos apresentados nas Figuras 15 a 18, observou-se que o melhor ajuste para

a ordem de reação global do consumo de DPPH foi 4, devido ao aumento dos valores dos parâmetros estatísticos para alguns dados com ordem de reação global igual a 5, enquanto para ABTS foi 5.

Pode-se verificar que valores de temperatura mais elevados causaram um aumento do valor da taxa de reação (k). Isto ocorre, pois, ao aumentar a temperatura, aumenta também a energia cinética das moléculas do reagente. Com isso, maiores quantidades de moléculas são capazes de atingir a energia mínima necessária para uma colisão efetiva (BALL; KEY, 2014). Outro fator de grande influência em k é o tipo de solvente empregado para o preparo do extrato, sendo que os solventes com maior influência na taxa de reação são os polares, como etanol e metanol (FOTI, 2015).

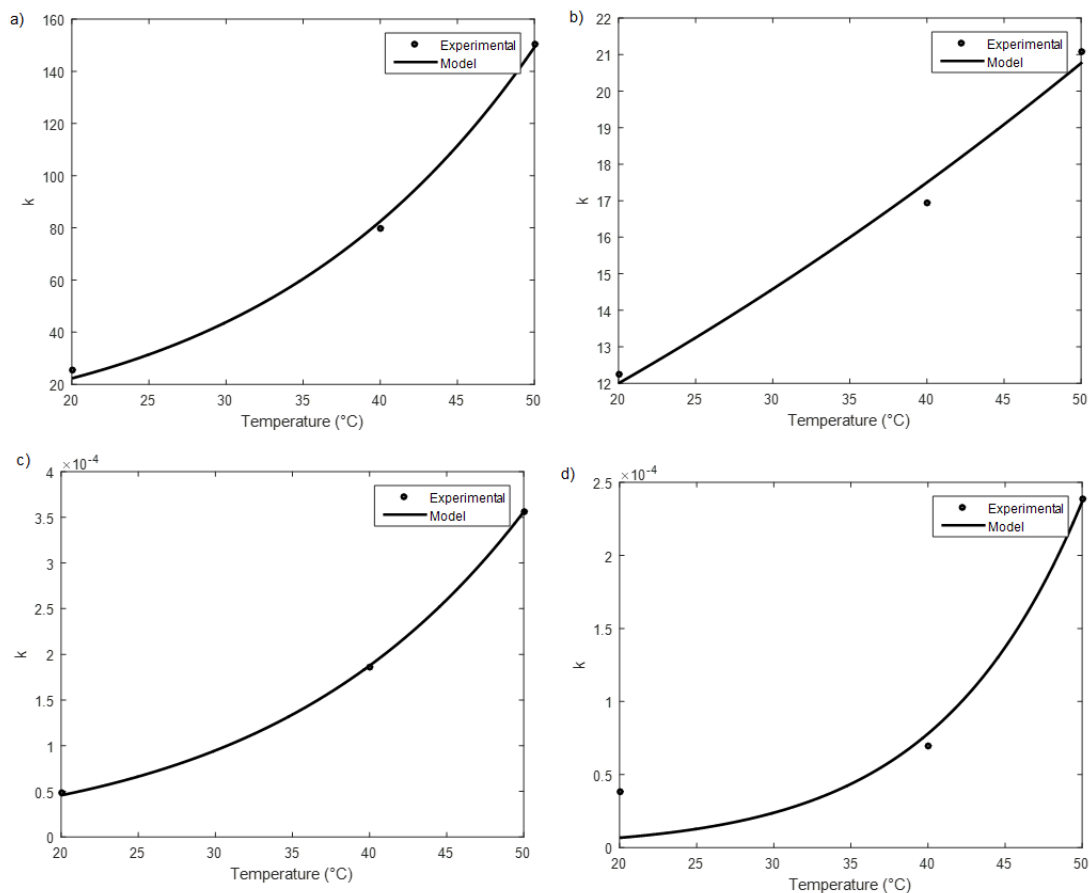
Em seguida, os parâmetros da Equação 54 foram ajustados baseados nos valores de k obtidos para cada temperatura. Os dados na Tabela 12 retratam os valores dos ajustes para a lei de Arrhenius, juntamente com as análises estatísticas, e a Figura 19 apresenta os dados ajustados com o modelo proposto.

Tabela 12. Resultados de k_0 global, E global e análises estatísticas para reações de DPPH e ABTS com as sementes submetidas a secagem intermitente.

| DPPH Semente submetida a secagem intermitente a 55 °C com 5 min de intermitência | | DPPH Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | |
|--|----------|---|----------|
| α | 4 | α | 4 |
| k_0 | 1,72E+10 | k_0 | 4,41E+03 |
| E | 4,99E+04 | E | 1,44E+04 |
| χ^2 | 2,01E+01 | χ^2 | 4,70E-01 |
| MSE | 6,71E+00 | MSE | 1,57E-01 |
| RMSE | 2,59E+00 | RMSE | 3,96E-01 |
| NRMSE | 2,08E-02 | NRMSE | 4,48E-02 |
| EF | 9,97E-01 | EF | 9,88E-01 |
| ABTS⁺ Semente submetida a secagem intermitente a 40 °C com 10 min de intermitência | | ABTS⁺ Semente submetida a secagem intermitente a 70 °C com 5 min de intermitência | |
| α | 5 | A | 5 |
| k_0 | 1,86E+05 | k_0 | 2,99E+11 |
| E | 5,39E+04 | E | 9,34E+04 |
| χ^2 | 7,97E-12 | χ^2 | 1,07E-09 |
| MSE | 2,66E-12 | MSE | 3,57E-10 |
| RMSE | 1,63E-06 | RMSE | 1,89E-05 |
| NRMSE | 5,28E-03 | NRMSE | 9,41E-02 |
| EF | 1,00E+00 | EF | 9,54E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 19- Ajustes para a lei de Arrhenius para as sementes com maiores e menores atividade antioxidante.



(a) DPPH Semente com a maior atividade antioxidante $\alpha=4$; (b) DPPH Semente com a menor atividade antioxidante $\alpha=4$; (c) ABTS⁺ Semente com a maior atividade antioxidante $\alpha=5$; (d) ABTS⁺ Semente com a menor atividade antioxidante $\alpha=5$

Pode-se verificar que houve uma diferença em relação aos valores de energia de ativação globais dos extratos em análise, observando que a empregabilidade do processo de secagem nas sementes de milho deteriora os compostos antioxidantes presentes na amostra. Verificou-se também que a energia de ativação global para a reação cinética do DPPH com o extrato seco na temperatura de 70°C foi menor que o valor obtido para o extrato seco na temperatura de 55°C. Em relação a cinética do ABTS, observa-se que a menor energia de ativação global foi obtida para o extrato seco na temperatura de 40°C.

Em relação aos valores de α obtidos com o consumo do radical livre, valores semelhantes foram obtidos em estudos com extratos de chá afetados pela secagem. Obtém-se altos valores de ordem de reação devido altas temperaturas

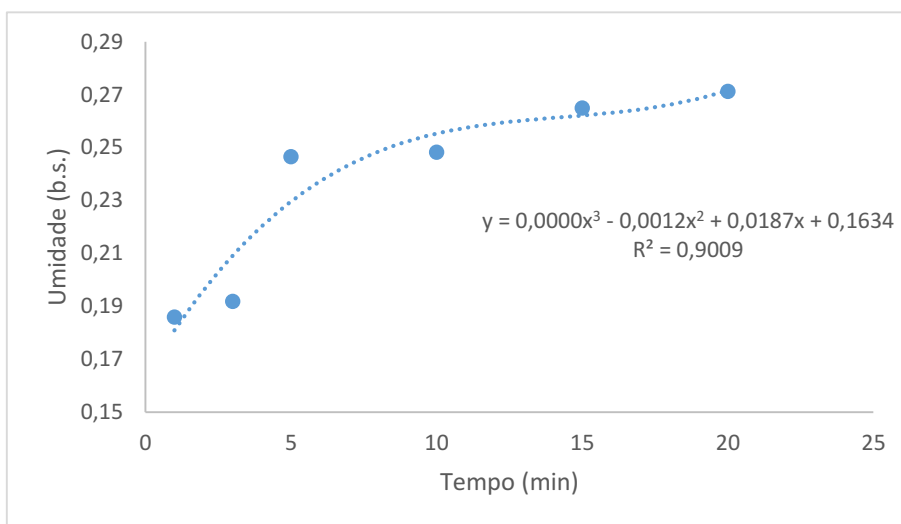
empregadas no material, tipos de tratamento, além do período de armazenamento da matéria-prima (MANZOCCO *et al.*, 1998; PAIXÃO *et al.*, 2007; PORTO *et al.*, 2000).

Avaliando-se os valores de energia de ativação globais obtidos, Zogzas *et al.* (1996) verificaram que os valores obtidos estão na faixa de 12,7 a 110 kJ mol⁻¹, sendo valores normalmente encontrados quando se utiliza produtos agrícolas juntamente com o processo de secagem.

5.5 Umidificação das sementes de milho

Devido às sementes de milho possuírem baixos valores de teor de umidade, foi necessário realizar uma umidificação para a obtenção das curvas de secagem. Os dados de umidade estão dispostos na Figura 20.

Figura 20– Dados de teor de umidade das sementes de milho.



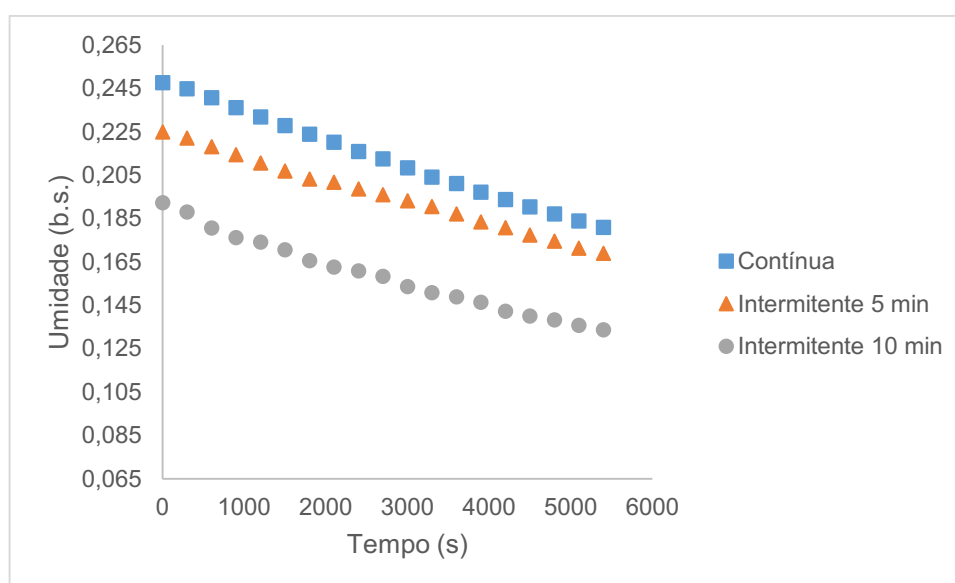
Fonte: Autoria própria, 2020.

O ajuste que melhor se adequou aos dados de teor de umidade foi polinomial de ordem 3, com valor de R² sendo igual a 0,9009. Como o valor desejado inicialmente de teor de umidade em base seca era de 25%, o tempo

necessário de umidificação, para as secagens convencionais e intermitentes, foi de aproximadamente 11 minutos.

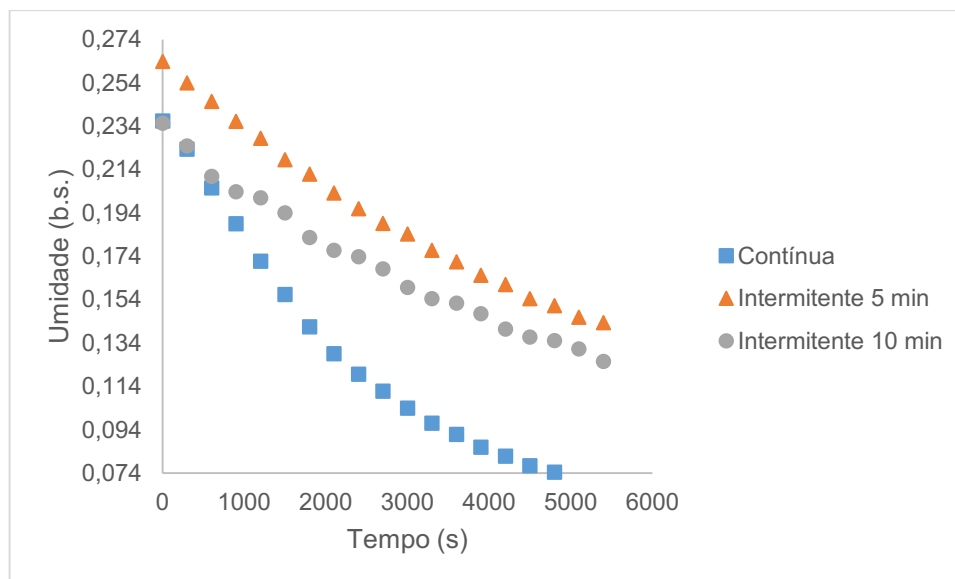
Após a obtenção do tempo de umidificação, realizou-se as secagens contínuas e intermitentes de 5 e 10 minutos. Os gráficos do perfil de teor de umidade das sementes de milho submetidas as 3 temperaturas estão dispostos nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente.

Figura 21– Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 40°C.



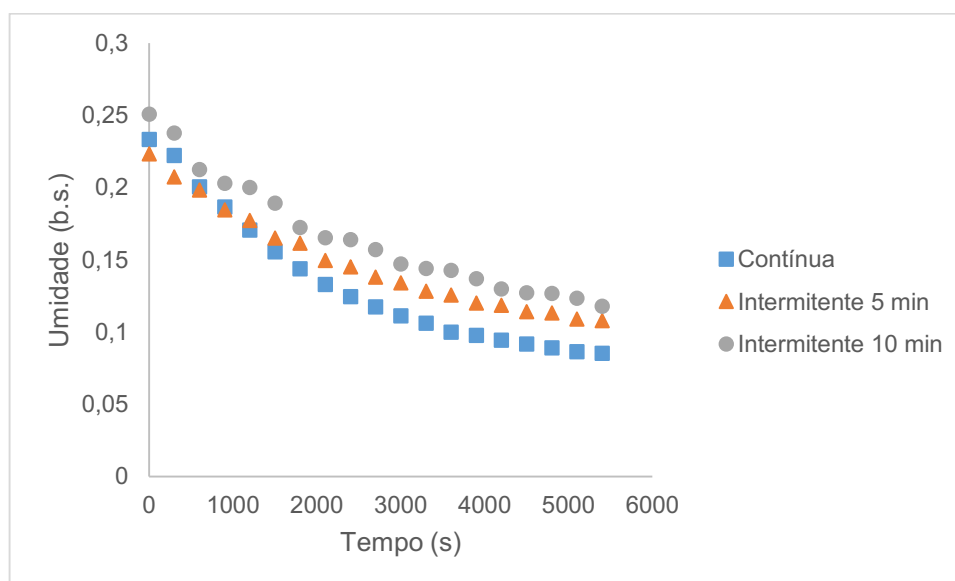
Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 22 – Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 55°C.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 23 – Perfil de umidade das sementes de milho umidificadas na temperatura de 70°C.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Pode-se analisar a partir dos gráficos que maiores temperaturas de secagem favorecem em termos de teor de umidade, obtendo-se menores teores de umidade (b.s.) finais em relação as secagens realizadas com menores temperaturas durante o mesmo período.

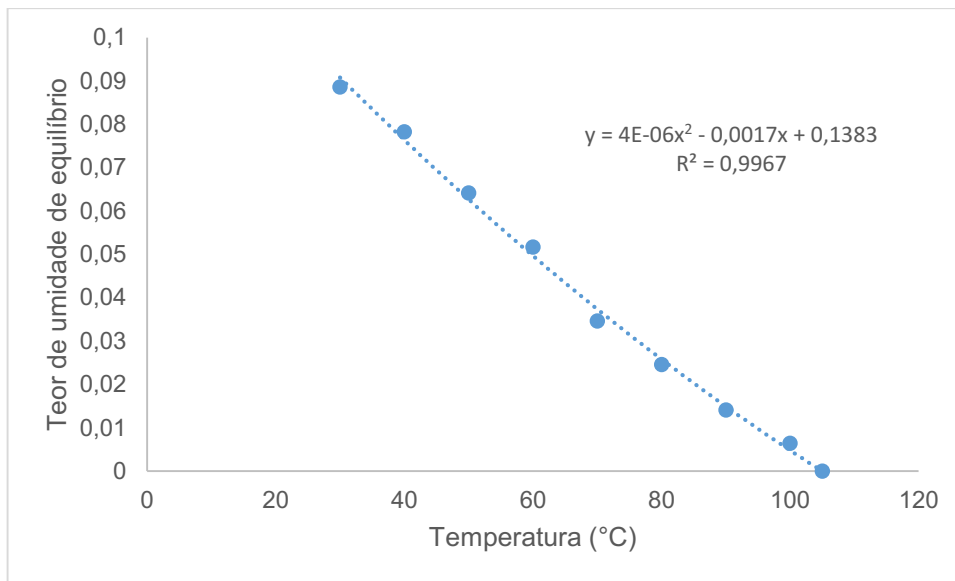
Entretanto, apesar do tipo de secagem empregada, ambas atingiram o perfil de umidade desejado para a realização dos ajustes matemáticos, tanto dos balanços de massa e de energia quanto da cinética de secagem, o que são esperados neste tipo de processo, já que a aplicabilidade da intermitência facilita a remoção da umidade do milho, devido neste período difundir a água presente no interior da semente para a superfície a ser removida (ASKARI; EMAM-DJOMEH; MOUSAVI, 2009; BAINI; LANGRISH, 2007; BAZYMA *et al.*, 2006; CHUA; CHOU, 2003; CIHAN; KAHVECI; HACIHAFIZOGLU, 2007; JUMAH *et al.*, 2007; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014; NISHIYAMA; CAO; LI, 2006; PHAM *et al.*, 2017; TAKOUGNADI; BOROZE; AZOUMA, 2018).

5.6 Ajuste matemático da cinética de secagem das sementes de milho em operação contínua

Primeiramente, para a realização dos ajustes matemáticos empregou-se as secagens contínuas nas temperaturas de 40°C, 55°C e 70°C, tanto com baixo teor de umidade inicial quanto após a realização da umidificação.

Para a temperatura de 40°C antes de ocorrer a umidificação, empregou-se os valores de teor de umidade em base seca, variando-se os tempos de 5 em 5 minutos durante 90 minutos (APÊNDICE A). O teor de umidade inicial obtido foi de 9,068% (b.s.) e para o teor de umidade de equilíbrio empregou-se a equação obtida pelo ajuste do gráfico apresentado na Figura 24.

Figura 24– Dados de teor de umidade de equilíbrio.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Após a obtenção da equação do teor de umidade de equilíbrio, obteve-se os parâmetros cinéticos pelos modelos de Page, Newton, Henderson e Pabis, Logarítmico, Dois Termos, Aproximação da Difusão, Hii, Law e Clock e pelo método de Midilli.

Esses parâmetros foram obtidos a partir da função objetivo minimizada, sendo este ajuste a representação do somatório dos mínimos quadrados (Equação 96).

$$\Phi = \sum (Y_{S_{exp}} - Y_{S_{cal}})^2 \quad (96)$$

Sendo que $Y_{S_{exp}}$ corresponde ao valor da umidade da semente de milho em base seca obtido experimentalmente e $Y_{S_{cal}}$ o valor da umidade em base seca obtida pelo modelo desejado.

Outros fatores a serem considerados são as análises estatísticas de qui-quadrado reduzido (χ^2), erro quadrático médio (MSE), raiz do erro quadrático médio (RMSE), erro quadrático médio normalizado (NRMSE) e eficiência do modelo (EF).

A Tabela 13 dispõe os valores dos ajustes dos modelos cinéticos e a Tabela 14 os dados das análises estatísticas na temperatura de 40°C antes da umidificação.

Tabela 13 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 40°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0367 | 0,6882 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0105 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0090 | - | 0,9278 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0251 | - | 0,5835 | 0,4029 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 0,8019 | - | 0,2137 | 0,0065 | 0,0871 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,0796 | - | 0,2014 | - | 0,0813 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 0,7162 | 0,2983 | -3,5560 | 4,5561 | - | - | - | 0,4944 |
| Midilli | 0,1531 | 0,0000 | 1,0000 | - | -0,0050 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 14 – Análises estatísticas da secagem a 40°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 7,55E-08 | 6,76E-08 | 2,60E-04 | 0,0325 | 0,98656 |
| Newton | 4,52E-07 | 4,28E-07 | 6,54E-04 | 0,0817 | 0,9148 |
| Henderson e Pabis | 2,58E-07 | 2,31E-07 | 4,81E-04 | 0,0600 | 0,9540 |
| Logarítmico | 1,07E-07 | 9,03E-08 | 3,00E-04 | 0,0375 | 0,9820 |
| Dois Termos | 5,11E-08 | 4,03E-08 | 2,01E-04 | 0,0251 | 0,9920 |
| Aproximação da Difusão | 5,18E-08 | 4,36E-08 | 2,09E-04 | 0,0261 | 0,9913 |
| Hii, Law e Clock | 6,40E-08 | 4,72E-08 | 2,17E-04 | 0,0271 | 0,9906 |
| Midilli | 3,30E-07 | 2,61E-07 | 5,11E-04 | 0,0638 | 0,9481 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

A partir da Tabela 14 pode-se observar pelas análises estatísticas que o modelo com melhor ajuste foi de Dois Termos, devido possuir menores valores de χ^2 , MSE, RMSE, NRMSE e maior valor de EF.

A próxima análise realizada foi a secagem convencional na temperatura de 40°C após o processo de umidificação. Os dados de umidade em base seca iniciais e variando a cada 5 minutos em um período de tempo de 90 minutos foram representados no APÊNDICE A, sendo o valor de umidade em base seca inicial de 24,76% e as Tabelas 15 e 16 retratam os ajustes dos modelos cinéticos e as análises estatísticas, respectivamente.

Tabela 15 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 40°C com alto teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|---------|--------|-----------|----------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0036 | 1,0951 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0053 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0055 | - | 1,0125 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0000 | - | -3,79E+02 | 3,80E+02 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 0,8602 | - | 0,1523 | 0,0055 | 0,0055 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,0838 | - | -0,0274 | - | 0,0691 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 11,2859 | 1,0627 | -0,0061 | 1,0061 | - | - | - | 0,0042 |
| Midilli | 0,0039 | 0,0000 | 1,0000 | - | -0,0044 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 16 – Análises estatísticas da secagem a 40°C submetidas a umidificação.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 1,05E-07 | 9,38E-08 | 3,06E-04 | 0,0046 | 0,9998 |
| Newton | 1,59E-06 | 1,50E-06 | 1,23E-03 | 0,0184 | 0,9965 |
| Henderson e Pabis | 5,56E-07 | 4,98E-07 | 7,06E-04 | 0,0106 | 0,9988 |
| Logarítmico | 1,00E-06 | 8,46E-07 | 9,20E-04 | 0,0138 | 0,9980 |
| Dois Termos | 6,31E-07 | 4,98E-07 | 7,06E-04 | 0,0106 | 0,9988 |
| Aproximação da Difusão | 1,02E-07 | 8,61E-08 | 2,94E-04 | 0,0044 | 0,9998 |
| Hii, Law e Clock | 6,85E-08 | 5,05E-08 | 2,25E-04 | 0,0030 | 0,9999 |
| Midilli | 1,04E-06 | 8,23E-07 | 9,07E-04 | 0,0136 | 0,9981 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Após analisar a Tabela 16 obteve-se que o modelo com melhor ajuste foi de Hii, Law e Clock, com menores valores de χ^2 , MSE, RMSE, NRMSE e maior EF. Em seguida, realizou-se os ajustes para a secagem na temperatura de 55°C com baixo teor de umidade. A porcentagem de umidade inicial em base seca é de 9,3%, os dados de umidade variando com o tempo estão dispostos no APÊNDICE B e os resultados foram dispostos nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 55°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|--------|--------|-----------|----------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0235 | 0,5991 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0045 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0036 | - | 0,9468 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0000 | - | -2,24E+02 | 2,25E+02 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 0,9028 | - | 0,0977 | 0,0028 | 0,1124 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,1117 | - | 0,0973 | - | 0,0251 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 0,1765 | 0,3837 | 15,5752 | -14,5747 | - | - | - | 0,1879 |
| Midilli | 0,0799 | 0,0000 | 1,0000 | - | -0,0026 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 18 – Análises estatísticas da secagem a 55°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 3,33E-08 | 2,98E-08 | 1,73E-04 | 0,0159 | 0,99662 |
| Newton | 1,36E-06 | 1,29E-06 | 1,13E-03 | 0,1044 | 0,8540 |
| Henderson e Pabis | 4,56E-07 | 4,07E-07 | 6,39E-04 | 0,0588 | 0,9537 |
| Logarítmico | 6,52E-07 | 5,49E-07 | 7,41E-04 | 0,0682 | 0,9377 |
| Dois Termos | 2,83E-08 | 2,24E-08 | 1,50E-04 | 0,0138 | 0,9975 |
| Aproximação da Difusão | 2,66E-08 | 2,24E-08 | 1,50E-04 | 0,0138 | 0,9975 |
| Hii, Law e Clock | 4,13E-08 | 3,04E-08 | 1,74E-43 | 0,0165 | 0,9965 |
| Midilli | 2,64E-07 | 2,08E-07 | 4,56E-04 | 0,0420 | 0,9763 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Observou-se a partir das análises estatísticas que nesta condição, possui-se dois modelos que se adequaram aos dados obtidos, sendo o de Dois Termos e Aproximação da Difusão. Analisou-se, também, a secagem convencional na temperatura de 55°C com alto teor de umidade inicial. A umidade inicial nesta condição é de 23,65% em base seca, os dados de umidade variando conforme o tempo estão dispostos no APÊNDICE B, e a partir destes dados elaborou-se as Tabelas 19 e 20 com os ajustes dos modelos cinéticos e as análises estatísticas.

Tabela 19 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 55°C com alto teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0129 | 1,1856 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0257 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0273 | - | 1,0570 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0229 | - | 1,1177 | -0,0808 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 1,2099 | - | -0,2100 | 0,0306 | 0,1272 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,1272 | - | -0,2100 | - | 0,2407 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 0,0138 | 1,1692 | 1,2954 | -0,2861 | - | - | - | 0,0138 |
| Midilli | 0,1891 | 0,0000 | 1,0000 | - | -0,0097 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 20 – Análises estatísticas da secagem a 55°C com alto teor de umidade.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 1,49E-06 | 1,33E-06 | 1,15E-03 | 0,0069 | 0,9995 |
| Newton | 2,88E-05 | 2,72E-05 | 5,22E-03 | 0,0312 | 0,9902 |
| Henderson e Pabis | 1,56E-05 | 1,40E-05 | 3,74E-03 | 0,0224 | 0,9950 |
| Logarítmico | 7,88E-06 | 6,63E-06 | 2,58E-03 | 0,0154 | 0,9976 |
| Dois Termos | 4,63E-07 | 3,65E-07 | 6,04E-04 | 0,0036 | 0,9999 |
| Aproximação da Difusão | 4,34E-07 | 3,65E-07 | 6,04E-04 | 0,0036 | 0,9999 |
| Hii, Law e Clock | 1,51E-06 | 1,12E-06 | 1,06E-03 | 0,0063 | 0,9996 |
| Midilli | 2,15E-04 | 1,69E-04 | 1,30E-02 | 0,0779 | 0,9388 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Na condição de secagem convencional na temperatura de 55°C e alto teor de umidade, pode-se observar em relação as análises estatísticas que os modelos cinéticos com melhores ajustes nesta condição foram de Dois Termos e Aproximação da Difusão.

As próximas condições em estudo foram as secagens convencionais na temperatura de 70°C, com baixo e alto valor de umidade. Os teores de umidade iniciais das sementes de milho foram de 9,16% e 23,33% em base seca, respectivamente e os dados de variação de umidade em relação ao tempo empregados no modelo estão dispostos no APÊNDICE C. Os ajustes dos modelos cinéticos e as análises estatísticas estão apresentadas nas Tabelas 21 a 24.

Tabela 21 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 70°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|--------|--------|-----------|----------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0243 | 0,6380 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0055 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0045 | - | 0,9455 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0000 | - | -1,68E+02 | 1,69E+02 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 1,1021 | - | -0,1566 | 0,0045 | 0,0045 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,0858 | - | 0,1195 | - | 0,0393 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 0,0326 | 0,6668 | 0,7069 | 0,2966 | - | - | - | 0,0017 |
| Midilli | 0,0242 | 0,6606 | 1,0036 | - | 0,0003 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 22 – Análises estatísticas da secagem a 70°C com baixo teor de umidade.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 1,06E-07 | 9,52E-08 | 3,08E-04 | 0,0161 | 0,99654 |
| Newton | 3,22E-06 | 3,05E-06 | 1,75E-03 | 0,0913 | 0,8889 |
| Henderson e Pabis | 1,26E-06 | 1,13E-06 | 1,06E-03 | 0,0555 | 0,9589 |
| Logarítmico | 2,00E-06 | 1,68E-06 | 1,30E-03 | 0,0678 | 0,9388 |
| Dois Termos | 1,43E-06 | 1,13E-06 | 1,06E-03 | 0,0555 | 0,9589 |
| Aproximação da Difusão | 4,00E-08 | 3,37E-08 | 1,84E-04 | 0,0096 | 0,9988 |
| Hii, Law e Clock | 1,19E-07 | 8,79E-08 | 2,96E-04 | 0,0155 | 0,9968 |
| Midilli | 1,13E-07 | 8,91E-08 | 2,98E-04 | 0,0156 | 0,9968 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 23 – Ajustes do modelo cinético de secagem a 70°C com alto teor de umidade.

| Modelo | k | n | a | c | b | k0 | k1 | g |
|------------------------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Page | 0,0260 | 0,9131 | - | - | - | - | - | - |
| Newton | 0,0185 | - | - | - | - | - | - | - |
| Henderson e Pabis | 0,0183 | - | 0,9908 | - | - | - | - | - |
| Logarítmico | 0,0270 | - | 0,8746 | 0,1571 | - | - | - | - |
| Dois Termos | - | - | 2,2346 | - | -1,2439 | 0,0183 | 0,0183 | - |
| Aproximação da Difusão | 0,0203 | - | 0,9971 | - | -1,8769 | - | - | - |
| Hii, Law e Clock | 0,6135 | 0,5483 | -0,6601 | 1,6592 | - | - | - | 0,1693 |
| Midilli | 0,0153 | 1,1320 | 1,0086 | - | 0,0019 | - | - | - |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 24 – Análises estatísticas da secagem a 70°C com alto teor de umidade.

| Modelo | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Page | 2,24E-05 | 2,00E-05 | 4,48E-03 | 0,0302 | 0,99069 |
| Newton | 2,92E-05 | 2,77E-05 | 5,26E-03 | 0,0356 | 0,9871 |
| Henderson e Pabis | 3,04E-05 | 2,72E-05 | 5,22E-03 | 0,0353 | 0,9873 |
| Logarítmico | 6,66E-06 | 5,61E-06 | 2,37E-03 | 0,0160 | 0,9974 |
| Dois Termos | 3,45E-04 | 2,72E-05 | 5,22E-03 | 0,0353 | 0,9873 |
| Aproximação da Difusão | 7,13E-06 | 6,01E-06 | 2,45E-03 | 0,0166 | 0,9972 |
| Hii, Law e Clock | 5,64E-06 | 4,15E-06 | 2,04E-03 | 0,0138 | 0,9981 |
| Midilli | 1,95E-06 | 1,54E-06 | 1,24E-03 | 0,0084 | 0,9993 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Pode-se verificar na Tabela 22 que o modelo que melhor se ajustou aos dados de secagem foi de Aproximação da Difusão, enquanto que na Tabela 24 o modelo com melhor ajuste foi de Midilli. Outra análise realizada é a verificação dos ajustes de modelos cinéticos obtidos a partir dos gráficos apresentados nos APÊNCICES D a K, para as seis condições de secagem convencional.

Verificou-se que os valores da constante de secagem (k) possuem dois fatores que alteram significativamente seu valor e o comportamento, sendo eles o teor de umidade inicial da semente e a temperatura em que ocorre a secagem, o que é comprovado por Ahmed (2019), Azeez *et al.* (2019), Cuevas *et al.* (2019), Dorneles *et al.* (2019), Dziki *et al.* (2020), Górnicki, Kaleta, Choinska (2020), Keneni, Hvoslef-Eide, Marchetti (2019), Roman *et al.* (2019) e Vega *et al.* (2007).

Observou-se, também, que os modelos com melhores ajustes foram de Dois Termos, Hii, Law e Clock, Aproximação da Difusão e Midilli, se adequando a quase todos os dados. Isso é esperado por possuírem maior quantidade de parâmetros, com isso fazendo que melhore o ajuste. O modelo de Newton foi o que menos se adequou por possuir somente um parâmetro.

Apesar de possuir somente dois parâmetros, o modelo de Page possuiu bons ajustes em todas as condições analisadas, devido a isso, foi o escolhido para o desenvolvimento de uma equação generalizada descrevendo as taxas de secagem em todas as condições. Elegeu-se um modelo com baixa quantidade de

parâmetros e bom ajuste, devido a quantidade de parâmetros aumentar quando considerar a influência da umidade inicial e da temperatura.

Para a verificação do ajuste dos parâmetros k e n realizou-se o método dos mínimos quadrados, expresso na Equação 90, e os dados obtidos estão demonstrados na Tabela 25, juntamente com a análise estatística.

Tabela 25 – Ajustes dos parâmetros k e n e análise estatística dos ajustes dos parâmetros do modelo de Page considerando influência da temperatura e teor de umidade inicial.

(Continua)

| Ajuste dos parâmetros k | Ajuste dos parâmetros n | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|---------------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $k=a+bT$ | constante | 1,64E-05 | 1,47E-05 | 3,83E-03 | 4,78E-01 | 1,92E+00 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | constante | 6,51E+04 | 5,83E+04 | 2,41E+02 | 3,02E+04 | 1,16E+10 |
| $k=a+bT+cY_{S_0}$ | constante | 1,92E+15 | 1,72E+15 | 4,15E+07 | 5,18E+09 | 3,42E+20 |
| $k=a+bT+cY_{S_0}+dTY_{S_0}$ | constante | 5,22E+14 | 4,67E+14 | 2,16E+07 | 2,70E+09 | 9,29E+19 |
| $k=a+bT+cT^2$ | constante | 3,37E+05 | 3,02E+05 | 5,49E+02 | 6,86E+04 | 6,01E+10 |
| $k=a+bY_{S_0}+cY_{S_0}^2$ | constante | 6,19E+00 | 5,54E+00 | 2,35E+00 | 2,94E+02 | 1,10E+06 |
| $k=a+bT^2+cY_{S_0}^2$ | constante | 4,91E+37 | 4,39E+37 | 6,63E+18 | 8,28E+20 | 8,74E+42 |
| $k=a+bT^2+cY_{S_0}^2+dTY_{S_0}$ | constante | 1,88E+36 | 1,68E+36 | 1,30E+18 | 1,62E+20 | 3,35E+41 |
| $k=\exp(aT)$ | constante | 6,43E+01 | 5,75E+01 | 7,59E+00 | 9,47E+02 | 1,15E+07 |
| $k=\exp(aY_{S_0})$ | constante | 6,81E+00 | 6,09E+00 | 2,47E+00 | 3,08E+02 | 1,21E+06 |
| $k=\exp(aT+bY_{S_0})$ | constante | 1,12E+02 | 9,98E+01 | 9,99E+00 | 1,25E+03 | 1,99E+07 |
| constante | $n=a+bT$ | 3,11E-05 | 2,79E-05 | 5,28E-03 | 6,59E-01 | 4,55E+00 |
| constante | $n=a+bY_{S_0}$ | 2,47E-05 | 2,21E-05 | 4,70E-03 | 5,87E-01 | 3,39E+00 |
| constante | $n=a+bT+cY_{S_0}$ | 2,60E-05 | 2,33E-05 | 4,83E-03 | 6,03E-01 | 3,63E+00 |
| constante | $n=a+bT+cY_{S_0}+dTY_{S_0}$ | 2,58E-05 | 2,31E-05 | 4,80E-03 | 6,00E-01 | 3,59E+00 |
| constante | $n=a+bT+cT^2$ | 3,12E-05 | 2,79E-05 | 5,28E-03 | 6,60E-01 | 4,55E+00 |
| constante | $n=a+bY_{S_0}+cY_{S_0}^2$ | 2,47E-05 | 2,21E-05 | 4,70E-03 | 5,87E-01 | 3,39E+00 |
| constante | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2$ | 2,62E-05 | 2,34E-05 | 4,84E-03 | 6,05E-01 | 3,66E+00 |
| constante | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2+dTY_{S_0}$ | 2,78E-05 | 2,49E-05 | 4,99E-03 | 6,23E-01 | 3,95E+00 |
| constante | $n=\exp(aT)$ | 3,07E-05 | 2,74E-05 | 5,24E-03 | 6,54E-01 | 4,46E+00 |
| constante | $n=\exp(aY_{S_0})$ | 3,21E-05 | 2,87E-05 | 5,36E-03 | 6,69E-01 | 4,71E+00 |
| constante | $n=\exp(aT+bY_{S_0})$ | 3,06E-05 | 2,74E-05 | 5,23E-03 | 6,54E-01 | 4,45E+00 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT$ | 1,20E-06 | 1,08E-06 | 1,04E-03 | 1,30E-01 | 7,86E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bY_{S_0}$ | 9,19E-06 | 8,22E-06 | 2,87E-03 | 3,58E-01 | 6,36E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT+cY_{S_0}$ | 6,16E-06 | 5,51E-06 | 2,35E-03 | 2,93E-01 | 9,69E-02 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT+cY_{S_0}+dTY_{S_0}$ | 6,73E-06 | 6,02E-06 | 2,45E-03 | 3,06E-01 | 1,98E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT+cT^2$ | 6,64E-07 | 5,94E-07 | 7,71E-04 | 9,63E-02 | 8,82E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bY_{S_0}+cY_{S_0}^2$ | 8,79E-06 | 7,87E-06 | 2,80E-03 | 3,50E-01 | 5,65E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2$ | 6,13E-06 | 5,48E-06 | 2,34E-03 | 2,92E-01 | 9,12E-02 |
| $k=a+bT$ | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2+dTY_{S_0}$ | 3,05E-06 | 2,73E-06 | 1,53E-03 | 2,06E-01 | 4,56E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=\exp(aT)$ | 5,52E-07 | 4,94E-07 | 7,03E-04 | 8,78E-02 | 9,02E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=\exp(aY_{S_0})$ | 4,79E-06 | 4,28E-06 | 2,07E-03 | 2,59E-01 | 1,48E-01 |
| $k=a+bT$ | $n=\exp(aT+bY_{S_0})$ | 7,04E-06 | 6,30E-06 | 2,51E-03 | 3,13E-01 | 2,53E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bY_{S_0}$ | 2,60E-06 | 2,33E-06 | 1,53E-03 | 1,91E-01 | 5,37E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bT+cY_{S_0}$ | 7,28E-06 | 6,51E-06 | 2,55E-03 | 3,19E-01 | 2,95E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bT+cY_{S_0}+dTY_{S_0}$ | 4,41E-06 | 3,95E-06 | 1,99E-03 | 2,48E-01 | 2,15E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bT+cT^2$ | 4,93E-06 | 4,41E-06 | 2,10E-03 | 2,62E-01 | 1,22E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bY_{S_0}+cY_{S_0}^2$ | 1,69E-06 | 1,51E-06 | 1,23E-03 | 1,53E-01 | 7,00E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2$ | 6,89E-06 | 6,17E-06 | 2,48E-03 | 3,10E-01 | 2,27E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{S_0}^2+dTY_{S_0}$ | 4,38E-06 | 3,92E-06 | 1,98E-03 | 2,47E-01 | 2,20E-01 |
| $k=a+bY_{S_0}$ | $n=a+bY_{S_0}$ | 1,72E-06 | 1,54E-06 | 1,24E-03 | 1,55E-01 | 6,93E-01 |

Tabela 25 – Ajustes dos parâmetros k e n e análise estatística dos ajustes dos parâmetros do modelo de Page considerando influência da temperatura e teor de umidade inicial.

(Continua)

| Ajuste dos parâmetros k | Ajuste dos parâmetros n | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|-----------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $k=a+bY_{s_0}$ | $n=\exp(aT)$ | 1,47E-06 | 1,32E-06 | 1,15E-03 | 1,43E-01 | 7,38E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 7,50E-06 | 6,71E-06 | 2,59E-03 | 3,23E-01 | 3,35E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 1,43E-06 | 1,28E-06 | 1,13E-03 | 1,41E-01 | 7,46E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT$ | 6,83E-07 | 6,11E-07 | 7,82E-04 | 9,77E-02 | 8,78E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 1,49E-05 | 1,33E-05 | 3,65E-03 | 4,56E-01 | 1,65E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 1,19E-05 | 1,06E-05 | 3,26E-03 | 4,07E-01 | 1,11E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 1,25E-05 | 1,11E-05 | 3,34E-03 | 4,17E-01 | 1,22E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT+cT^2$ | 1,08E-06 | 9,70E-07 | 9,85E-04 | 1,23E-01 | 8,07E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 1,45E-05 | 1,30E-05 | 3,60E-03 | 4,50E-01 | 1,58E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 1,18E-05 | 1,06E-05 | 3,25E-03 | 4,06E-01 | 1,11E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 8,24E-06 | 7,38E-06 | 2,72E-03 | 3,39E-01 | 4,68E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=\exp(aT)$ | 1,22E-06 | 1,09E-06 | 1,05E-03 | 1,31E-01 | 7,83E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 6,02E-07 | 5,39E-07 | 7,34E-04 | 9,17E-02 | 8,93E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 1,25E-06 | 1,12E-06 | 1,06E-03 | 1,32E-01 | 7,77E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT$ | 3,24E-05 | 2,90E-05 | 5,39E-03 | 6,73E-01 | 4,78E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 9,54E-07 | 8,54E-07 | 9,24E-04 | 1,15E-01 | 8,30E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 3,52E-06 | 3,15E-06 | 1,78E-03 | 2,22E-01 | 3,73E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 2,89E-06 | 2,58E-06 | 1,61E-03 | 2,01E-01 | 4,86E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cT^2$ | 2,97E-05 | 2,66E-05 | 5,16E-03 | 6,44E-01 | 4,29E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 1,18E-06 | 1,06E-06 | 1,03E-03 | 1,28E-01 | 7,90E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 3,56E-06 | 3,19E-06 | 1,79E-03 | 2,23E-01 | 3,66E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 8,82E-06 | 7,89E-06 | 2,81E-03 | 3,51E-01 | 5,70E-01 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aT)$ | 2,89E-05 | 2,59E-05 | 5,09E-03 | 6,36E-01 | 4,15E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 4,14E-05 | 3,70E-05 | 6,09E-03 | 7,60E-01 | 6,37E+00 |
| $k=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 2,88E-05 | 2,58E-05 | 5,07E-03 | 6,34E-01 | 4,12E+00 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT$ | 1,65E-06 | 1,47E-06 | 1,21E-03 | 1,52E-01 | 7,07E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 8,47E-06 | 7,58E-06 | 2,75E-03 | 3,44E-01 | 5,08E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 5,49E-06 | 4,91E-06 | 2,22E-03 | 2,77E-01 | 2,28E-02 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 6,04E-06 | 5,40E-06 | 2,32E-03 | 2,90E-01 | 7,54E-02 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT+cT^2$ | 9,69E-07 | 8,67E-07 | 9,31E-04 | 1,16E-01 | 8,27E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 8,07E-06 | 7,22E-06 | 2,69E-03 | 3,36E-01 | 4,38E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 5,46E-06 | 4,88E-06 | 2,21E-03 | 2,76E-01 | 2,84E-02 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 2,52E-06 | 2,26E-06 | 1,50E-03 | 1,88E-01 | 5,51E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=\exp(aT)$ | 8,20E-07 | 7,34E-07 | 8,57E-04 | 1,07E-01 | 8,54E-01 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 5,73E-06 | 5,12E-06 | 2,26E-03 | 2,83E-01 | 1,93E-02 |
| $k=a+bT+cT^2$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 7,90E-07 | 7,07E-07 | 8,41E-04 | 1,05E-01 | 8,59E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT$ | 9,50E-06 | 8,50E-06 | 2,92E-03 | 3,64E-01 | 6,92E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 2,81E-06 | 2,51E-06 | 1,58E-03 | 1,98E-01 | 5,00E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 9,16E-07 | 8,20E-07 | 9,06E-04 | 1,13E-01 | 8,37E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 1,21E-06 | 1,08E-06 | 1,04E-03 | 1,30E-01 | 7,85E-01 |

Tabela 25 – Ajustes dos parâmetros k e n e análise estatística dos ajustes dos parâmetros do modelo de Page considerando influência da temperatura e teor de umidade inicial.

(Continua)

| Ajuste dos parâmetros k | Ajuste dos parâmetros n | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|---|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cT^2$ | 7,60E-06 | 6,80E-06 | 2,61E-03 | 3,26E-01 | 3,54E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 2,52E-06 | 2,25E-06 | 1,50E-03 | 1,87E-01 | 5,52E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 9,02E-07 | 8,07E-07 | 8,98E-04 | 1,12E-01 | 8,39E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 9,31E-08 | 8,33E-08 | 2,89E-04 | 3,60E-02 | 9,83E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aT)$ | 7,11E-06 | 6,36E-06 | 2,52E-03 | 3,15E-01 | 2,66E-01 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 1,74E-05 | 1,55E-05 | 3,94E-03 | 4,92E-01 | 2,09E+00 |
| $k=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 7,01E-06 | 6,27E-06 | 2,50E-03 | 3,13E-01 | 2,48E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT$ | 5,90E-06 | 5,28E-06 | 2,30E-03 | 2,87E-01 | 5,06E-02 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 2,16E-05 | 1,93E-05 | 4,39E-03 | 5,49E-01 | 2,84E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 1,91E-05 | 1,71E-05 | 4,14E-03 | 5,17E-01 | 2,40E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 1,96E-05 | 1,75E-05 | 4,19E-03 | 5,23E-01 | 2,49E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT+cT^2$ | 6,96E-06 | 6,23E-06 | 2,50E-03 | 3,12E-01 | 2,40E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 2,13E-05 | 1,90E-05 | 4,36E-03 | 5,45E-01 | 2,79E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 1,91E-05 | 1,71E-05 | 4,13E-03 | 5,16E-01 | 2,40E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 1,59E-05 | 1,42E-05 | 3,77E-03 | 4,71E-01 | 1,83E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aT)$ | 7,26E-06 | 6,49E-06 | 2,55E-03 | 3,18E-01 | 2,92E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 2,81E-06 | 2,51E-06 | 1,59E-03 | 1,98E-01 | 5,00E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 7,32E-06 | 6,55E-06 | 2,56E-03 | 3,20E-01 | 3,03E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT$ | 5,93E-06 | 5,31E-06 | 2,30E-03 | 2,88E-01 | 5,63E-02 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 2,16E-05 | 1,93E-05 | 4,39E-03 | 5,49E-01 | 2,84E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 1,91E-05 | 1,71E-05 | 4,14E-03 | 5,17E-01 | 2,40E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 1,96E-05 | 1,75E-05 | 4,19E-03 | 5,23E-01 | 2,49E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT+cT^2$ | 6,96E-06 | 6,23E-06 | 2,50E-03 | 3,12E-01 | 2,40E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 2,13E-05 | 1,90E-05 | 4,36E-03 | 5,45E-01 | 2,79E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 1,91E-05 | 1,71E-05 | 4,13E-03 | 5,16E-01 | 2,40E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 1,59E-05 | 1,42E-05 | 3,77E-03 | 4,71E-01 | 1,83E+00 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aT)$ | 7,26E-06 | 6,49E-06 | 2,55E-03 | 3,18E-01 | 2,92E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 2,81E-06 | 2,51E-06 | 1,59E-03 | 1,98E-01 | 5,00E-01 |
| $k=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 7,32E-06 | 6,55E-06 | 2,56E-03 | 3,19E-01 | 3,03E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT$ | 7,15E-06 | 6,40E-06 | 2,53E-03 | 3,16E-01 | 2,73E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 3,91E-06 | 3,50E-06 | 1,87E-03 | 2,34E-01 | 3,04E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 1,66E-06 | 1,49E-06 | 1,22E-03 | 1,52E-01 | 7,04E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 2,03E-06 | 1,82E-06 | 1,35E-03 | 1,69E-01 | 6,38E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT+cT^2$ | 5,51E-06 | 4,93E-06 | 2,22E-03 | 2,77E-01 | 1,97E-02 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 3,58E-06 | 3,21E-06 | 1,79E-03 | 2,24E-01 | 3,62E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 1,64E-06 | 1,47E-06 | 1,21E-03 | 1,51E-01 | 7,08E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 2,12E-07 | 1,90E-07 | 4,36E-04 | 5,44E-02 | 9,62E-01 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=\exp(aT)$ | 5,09E-06 | 4,55E-06 | 2,13E-03 | 2,66E-01 | 9,42E-02 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 1,43E-05 | 1,28E-05 | 3,58E-03 | 4,47E-01 | 1,55E+00 |
| $k=\exp(aT)$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 5,00E-06 | 4,48E-06 | 2,12E-03 | 2,64E-01 | 1,10E-01 |

Tabela 25 – Ajustes dos parâmetros k e n e análise estatística dos ajustes dos parâmetros do modelo de Page considerando influência da temperatura e teor de umidade inicial.

(Conclusão)

| Ajuste dos parâmetros k | Ajuste dos parâmetros n | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+Bt$ | 8,67E-05 | 7,76E-05 | 8,81E-03 | 1,10E+00 | 1,44E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 8,53E-05 | 7,63E-05 | 8,74E-03 | 1,09E+00 | 1,42E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 8,57E-05 | 7,67E-05 | 8,76E-03 | 1,09E+00 | 1,43E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 8,57E-05 | 7,66E-05 | 8,75E-03 | 1,09E+00 | 1,42E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bT+cT^2$ | 8,67E-05 | 7,75E-05 | 8,81E-03 | 1,10E+00 | 1,44E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 8,54E-05 | 7,64E-05 | 8,74E-03 | 1,09E+00 | 1,42E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 8,57E-05 | 7,67E-05 | 8,76E-03 | 1,09E+00 | 1,43E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 8,61E-05 | 7,70E-05 | 8,78E-03 | 1,10E+00 | 1,43E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=\exp(aT)$ | 8,66E-05 | 7,75E-05 | 8,80E-03 | 1,10E+00 | 1,44E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 8,68E-05 | 7,77E-05 | 8,81E-03 | 1,10E+00 | 1,45E+01 |
| $k=\exp(aY_{s_0})$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 8,66E-05 | 7,75E-05 | 8,80E-03 | 1,10E+00 | 1,44E+01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+Bt$ | 7,15E-06 | 6,40E-06 | 2,53E-03 | 3,16E-01 | 2,73E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bY_{s_0}$ | 3,91E-06 | 3,50E-06 | 1,87E-03 | 2,34E-01 | 3,04E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bT+cY_{s_0}$ | 1,66E-06 | 1,49E-06 | 1,22E-03 | 1,52E-01 | 7,04E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bT+cY_{s_0}+dTY_{s_0}$ | 2,03E-06 | 1,82E-06 | 1,35E-03 | 1,68E-01 | 6,38E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bT+cT^2$ | 5,51E-06 | 4,93E-06 | 2,22E-03 | 2,77E-01 | 1,96E-02 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bY_{s_0}+cY_{s_0}^2$ | 3,58E-06 | 3,21E-06 | 1,79E-03 | 2,24E-01 | 3,62E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2$ | 1,64E-06 | 1,47E-06 | 1,21E-03 | 1,51E-01 | 7,08E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=a+bT^2+cY_{s_0}^2+dTY_{s_0}$ | 2,12E-07 | 1,90E-07 | 4,36E-04 | 5,44E-02 | 9,62E-01 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=\exp(aT)$ | 5,09E-06 | 4,55E-06 | 2,13E-03 | 2,66E-01 | 9,41E-02 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=\exp(aY_{s_0})$ | 1,43E-05 | 1,28E-05 | 3,58E-03 | 4,47E-01 | 1,55E+00 |
| $k=\exp(aT+bY_{s_0})$ | $n=\exp(aT+bY_{s_0})$ | 5,00E-06 | 4,48E-06 | 2,12E-03 | 2,64E-01 | 1,09E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

A partir da minimização e análise estatística, o melhor ajuste obtido para a secagem convencional do milho está representado em negrito na Tabela 25, sendo que o parâmetro k deve ser uma função quadrática somente em função do teor de umidade inicial e para n uma função quadrática tanto em função da temperatura quanto em função do teor de umidade inicial. A expressão para o modelo generalizado de Page está representada pela Equação 97.

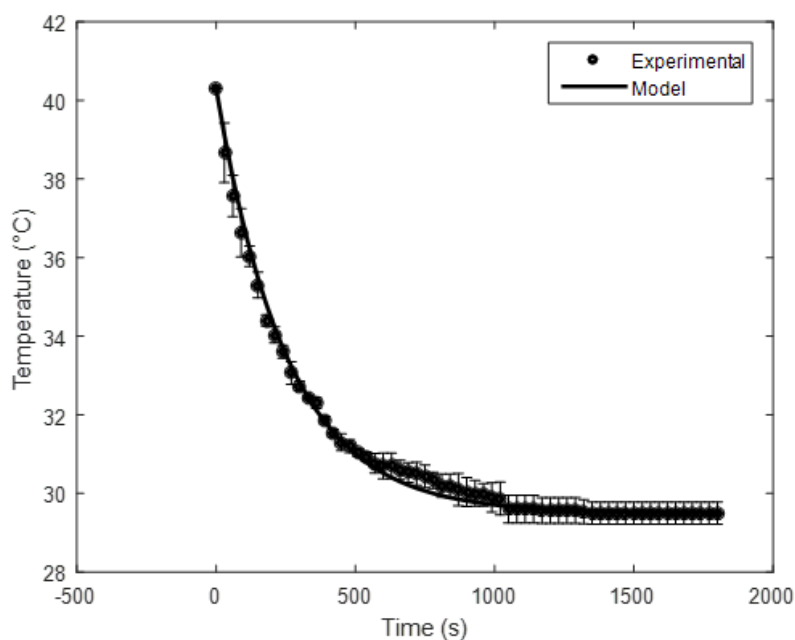
$$RU = \exp(-(0,021167 + 1,000291Y_{s_0}^2)t^{(0,745748-0,000117^2+0,30564Y_{s_0}^2+0,047852TY_{s_0})}) \quad (97)$$

Pode-se verificar que empregando os ajustes dos parâmetros k e n , o modelo generalizado de Page possuiu bons resultados nas análises estatísticas, podendo ser utilizado para a simulação e otimização do processo de secagem das sementes de milho em camada delgada.

5.7 Ajuste matemático dos modelos de secagem em operação periódica

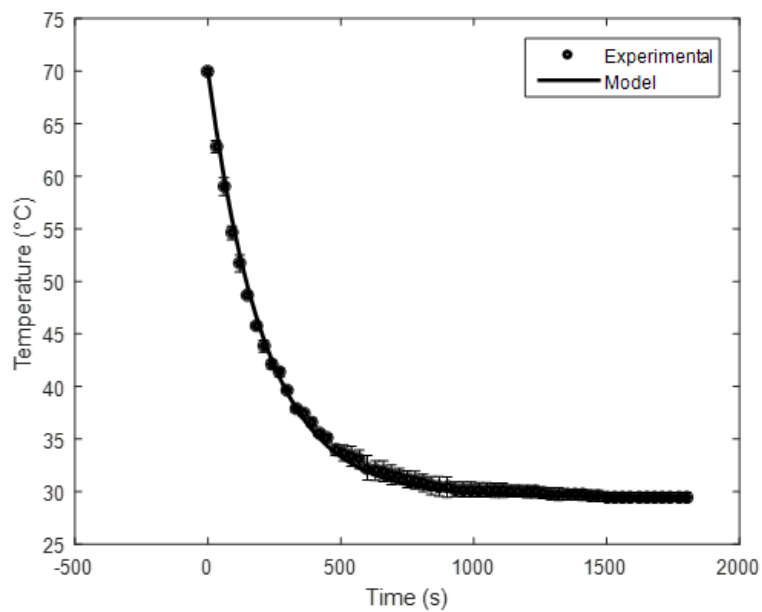
Realizou-se a obtenção do perfil de temperatura ao longo do tempo para as temperaturas iniciais de 40, 70 e 100°C, expressos nas Figuras 25 a 27, sendo que as barras no eixo vertical das figuras simbolizam o desvio padrão dos dados experimentais em relação ao modelo ajustado. A Figura 28 retrata o perfil das 3 temperaturas simultaneamente em função do tempo e a Figura 29 demonstra que o modelo representou os pontos ajustados experimentalmente com um desvio global em torno de 5,0%.

Figura 25 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 40°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção.



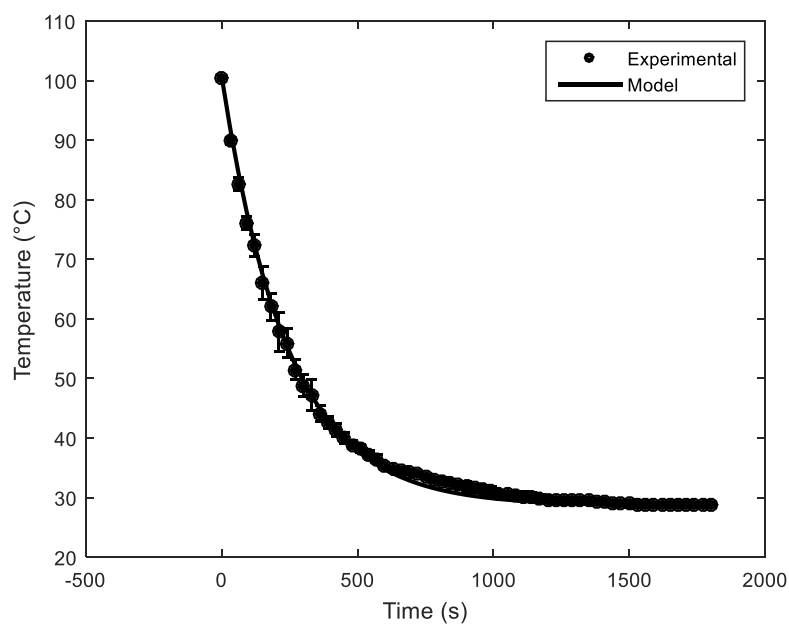
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 26 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 70°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção.



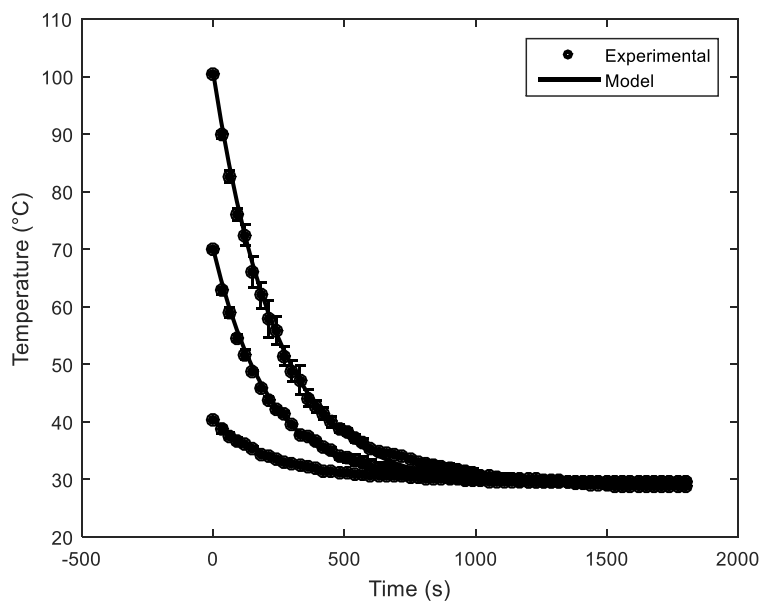
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 27 – Dados de temperatura em relação ao tempo com temperatura inicial de 100°C para obtenção do coeficiente de transferência de calor por convecção.



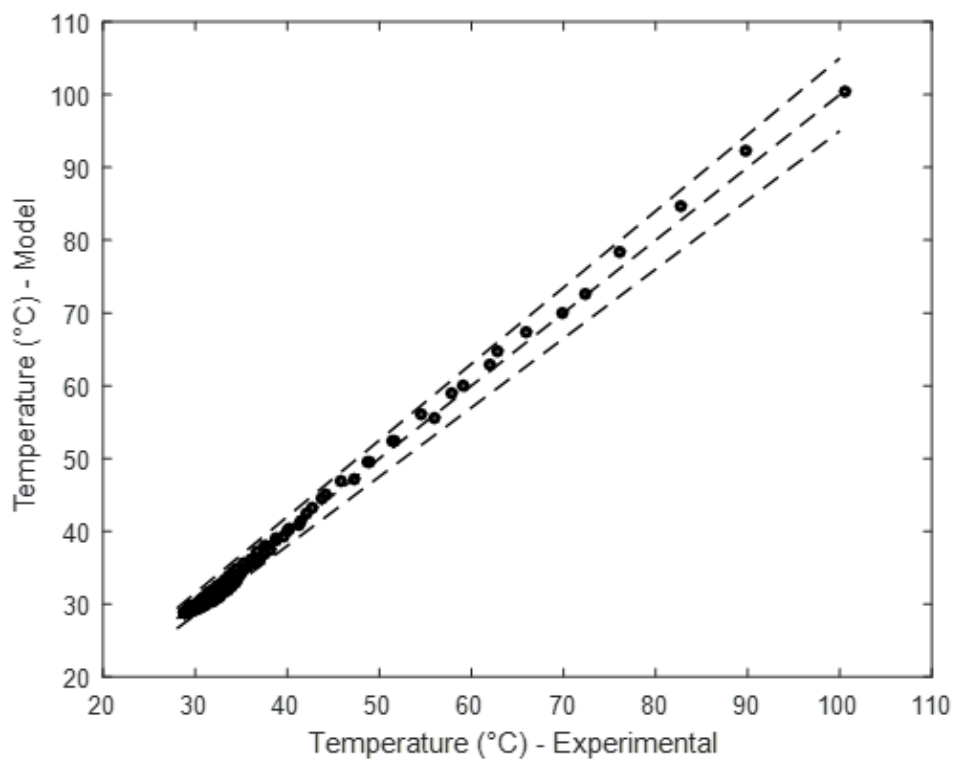
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 28 – Perfil das temperaturas de 40°C, 70°C e 100°C em função do tempo.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 29 – Desvio global do modelo.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Solucionando a equação diferencial (Equação 88) a partir de um software computacional, os valores de h obtidos para cada temperatura inicial foram expressos na Tabela 26.

Tabela 26 – Coeficiente de transferência de calor por convecção e análise estatística.

| Temperatura inicial (°C) | h (W/m ² °C) | χ^2 | MSE | RMSE | NRMSE | EF |
|--------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 40 | 12,66 | 3,59E-02 | 3,53E-02 | 1,88E-01 | 1,74E-02 | 9,94E-01 |
| 70 | 15,18 | 2,72E-01 | 2,68E-01 | 5,17E-01 | 1,28E-02 | 9,97E-01 |
| 100 | 13,25 | 9,19E-01 | 9,04E-01 | 9,51E-01 | 1,32E-02 | 9,97E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Em seguida, obteve-se o coeficiente de transferência de calor médio de 13,696 W/m²°C e o desvio padrão entre os três valores correspondente de 1,077, sendo que este h obtido é considerado típico na faixa de valores do coeficiente de transferência de calor por convecção natural, em que varia de 2-25 W/m²°C (BERGMAN; LAVINE, 2019).

Após obter o valor de h , pode-se simular simultaneamente a partir de um software computacional as Equações 63 e 81 dos balanços de massa e energia, respectivamente, para a obtenção do coeficiente global aparente de transferência de massa K e os perfis do teor de umidade e temperatura em relação ao tempo relacionados as 6 condições de secagem intermitente.

Para o teor de umidade de equilíbrio Y_{se} empregou-se a Equação 98:

$$Y_{se} = 3,5557 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,6907 \cdot 10^{-3} T + 1,3833 \cdot 10^{-1} \quad (98)$$

E para $H_{ev}(T)$ realizou-se uma equação ajustada conforme os dados de Smith, Van Ness e Abbott (2007) (Equação 99) expressa em J Kg⁻¹.

$$H_{ev}(T) = -7,17 \cdot 10^{-9} T^6 + 6,877747 \cdot 10^{-6} T^5 - 0,00025 T^4 + 0,4112 T^3 - 32,012 T^2 + 2746,1 T + 2,496 \cdot 10^6 \quad (99)$$

Realizando-se a simulação computacional, as Equações 100, 101 e 102 representam as equações quadrática, linear e exponencial, respectivamente, obtidas para o coeficiente global aparente de transferência de massa K .

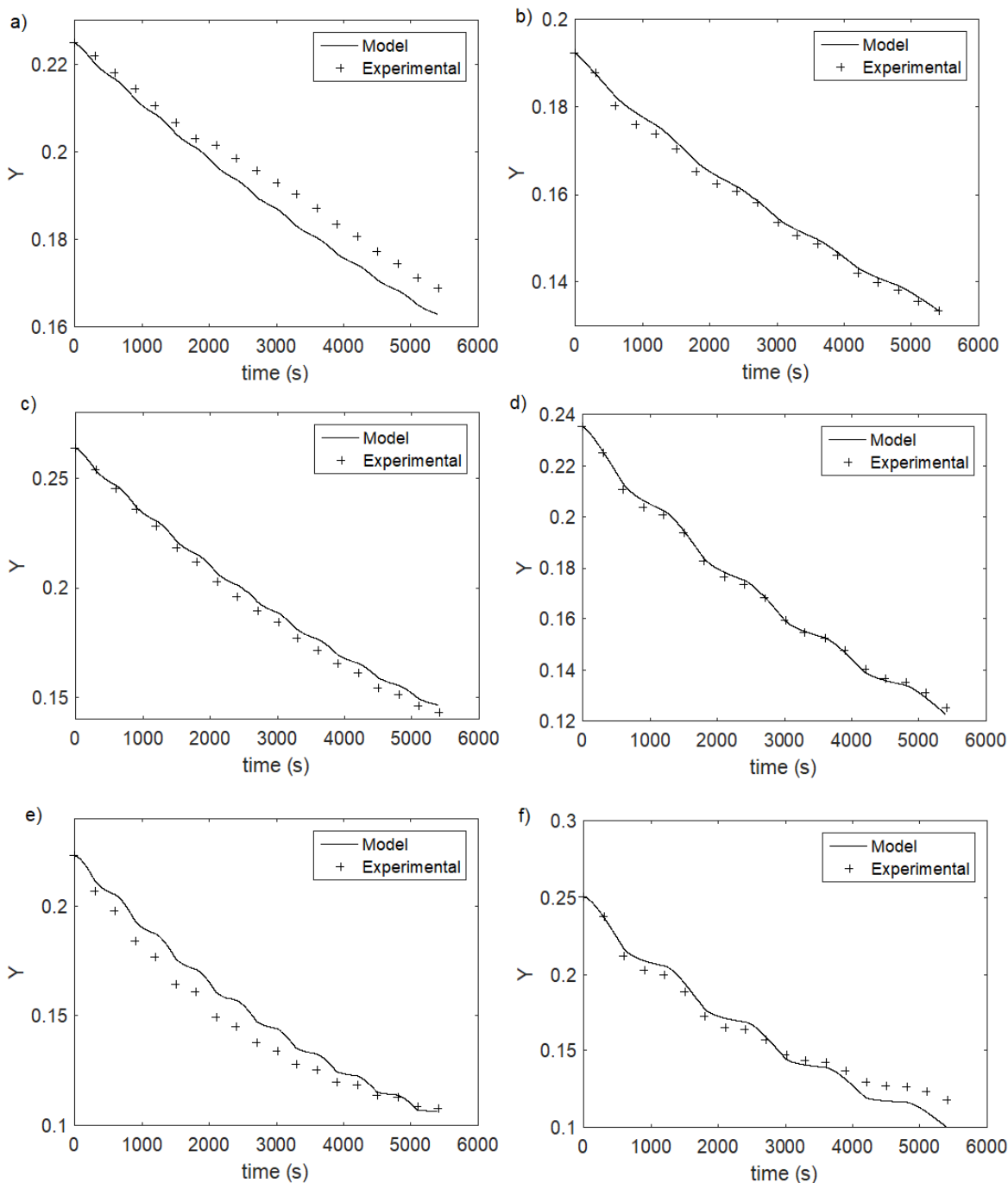
$$K(T) = -4,58.10^{-5} + 3,95.10^{-7}T + 1,55.10^{-7}T^2 \quad (100)$$

$$K(T) = -2,83.10^{-4} + 1,27.10^{-5} * T \quad (101)$$

$$K(T) = 2,46.10^{-5}. \exp(0,0534 * T) \quad (102)$$

Em seguida, obteve-se o perfil do teor de umidade (b.s.) e da temperatura em relação ao tempo. Para as condições de secagem intermitente a 40°C, 55°C e 70°C com 5 e 10 minutos de período de intermitência, as Figuras 30 a 32 representam os perfis de teor de umidade em relação ao tempo, as Figuras 33 a 35 os perfis de temperatura em relação ao tempo e as Tabelas 27 a 29 apresenta as análises estatísticas do modelo em relação aos pontos experimentais.

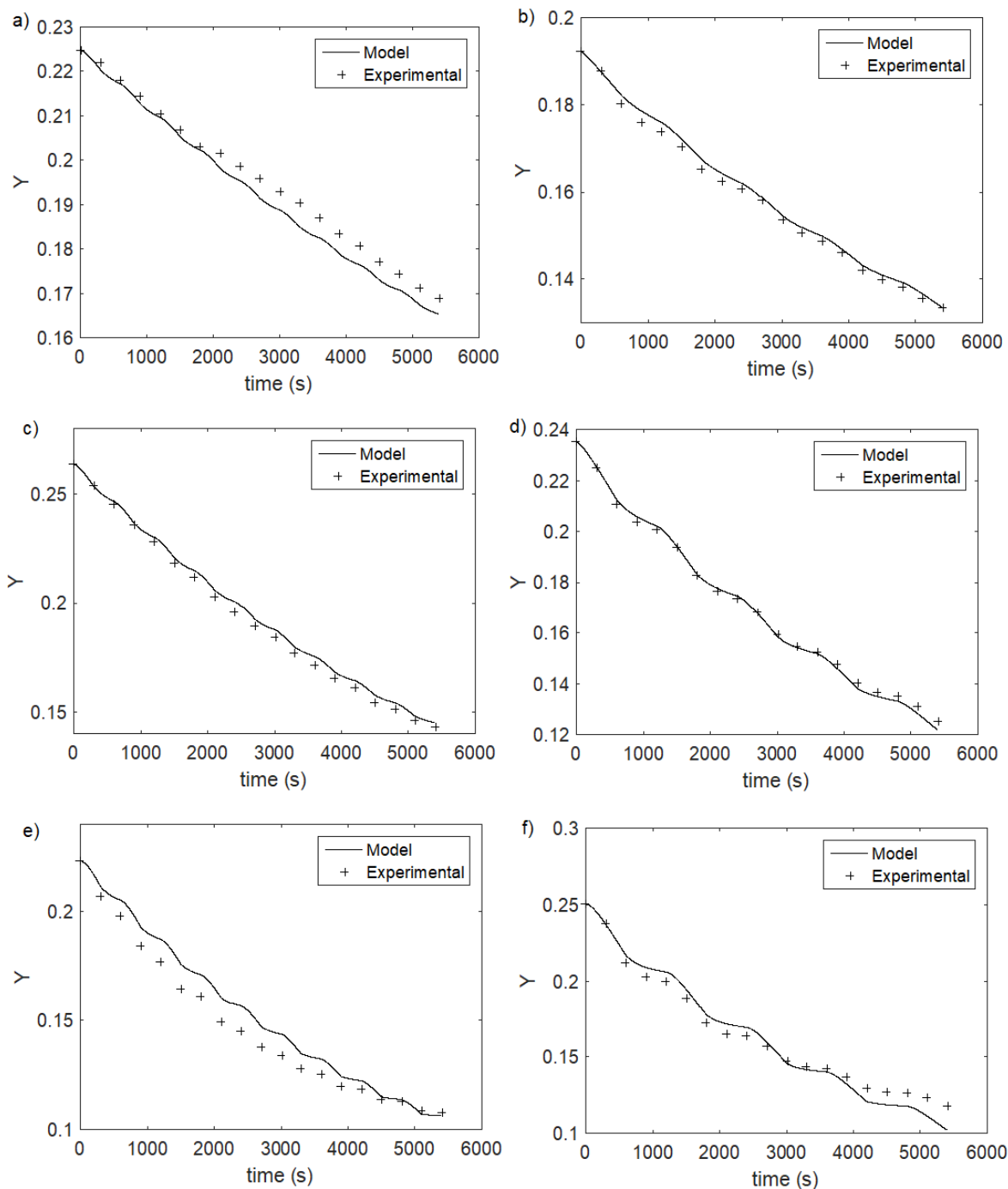
Figura 30 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste quadrático do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

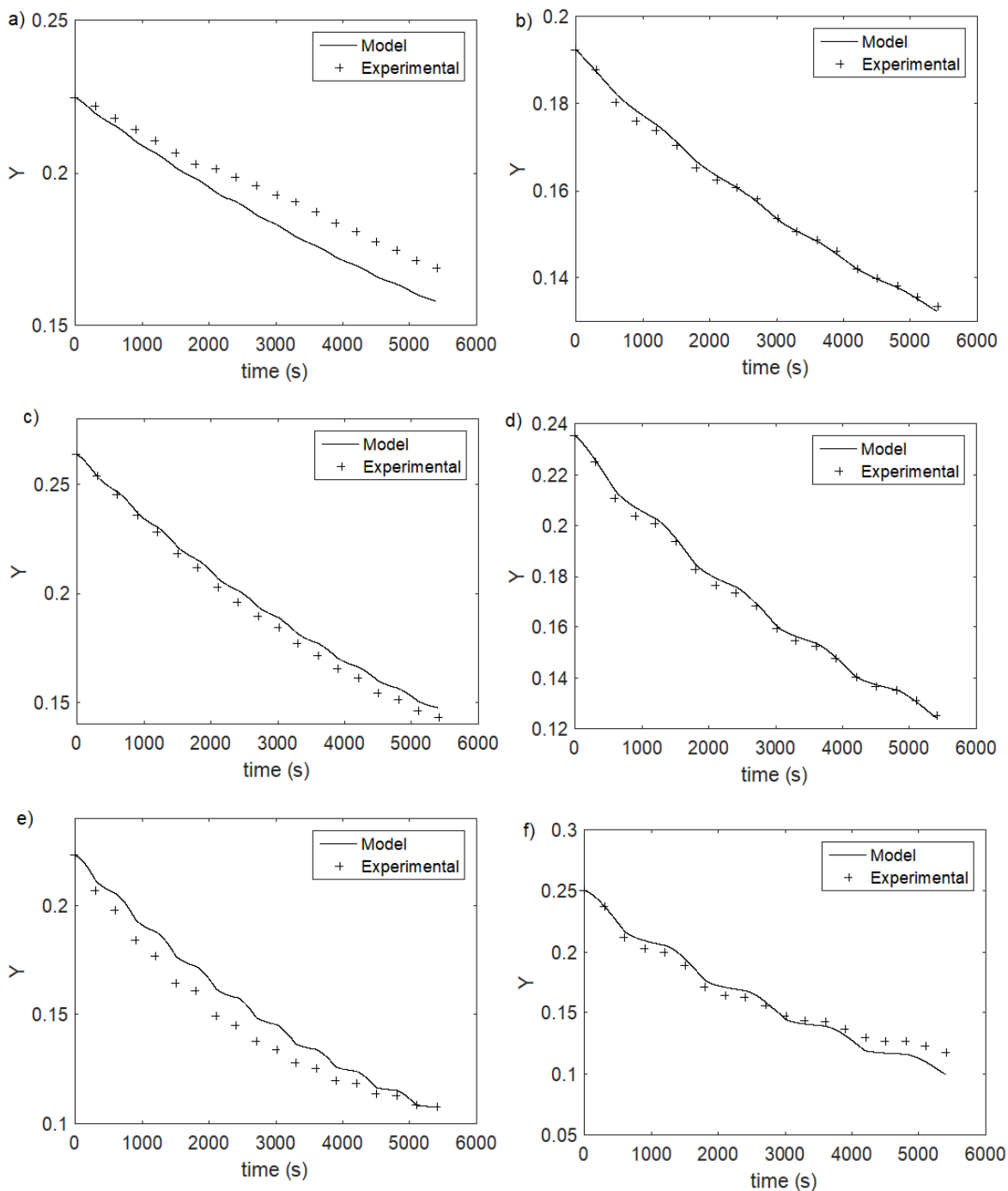
Figura 31 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste linear do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

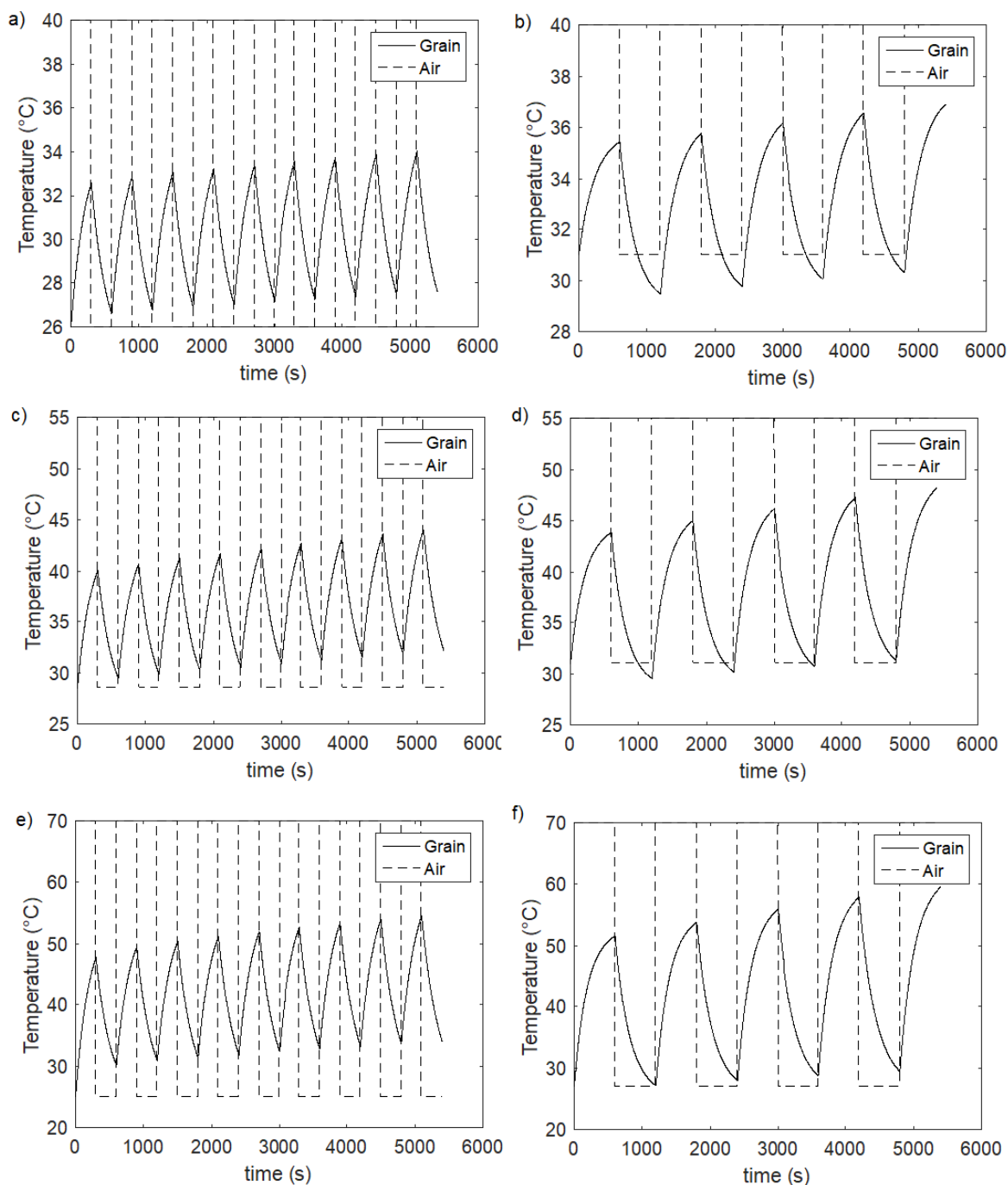
Figura 32 – Perfil do teor de umidade em relação ao tempo para o ajuste exponencial do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

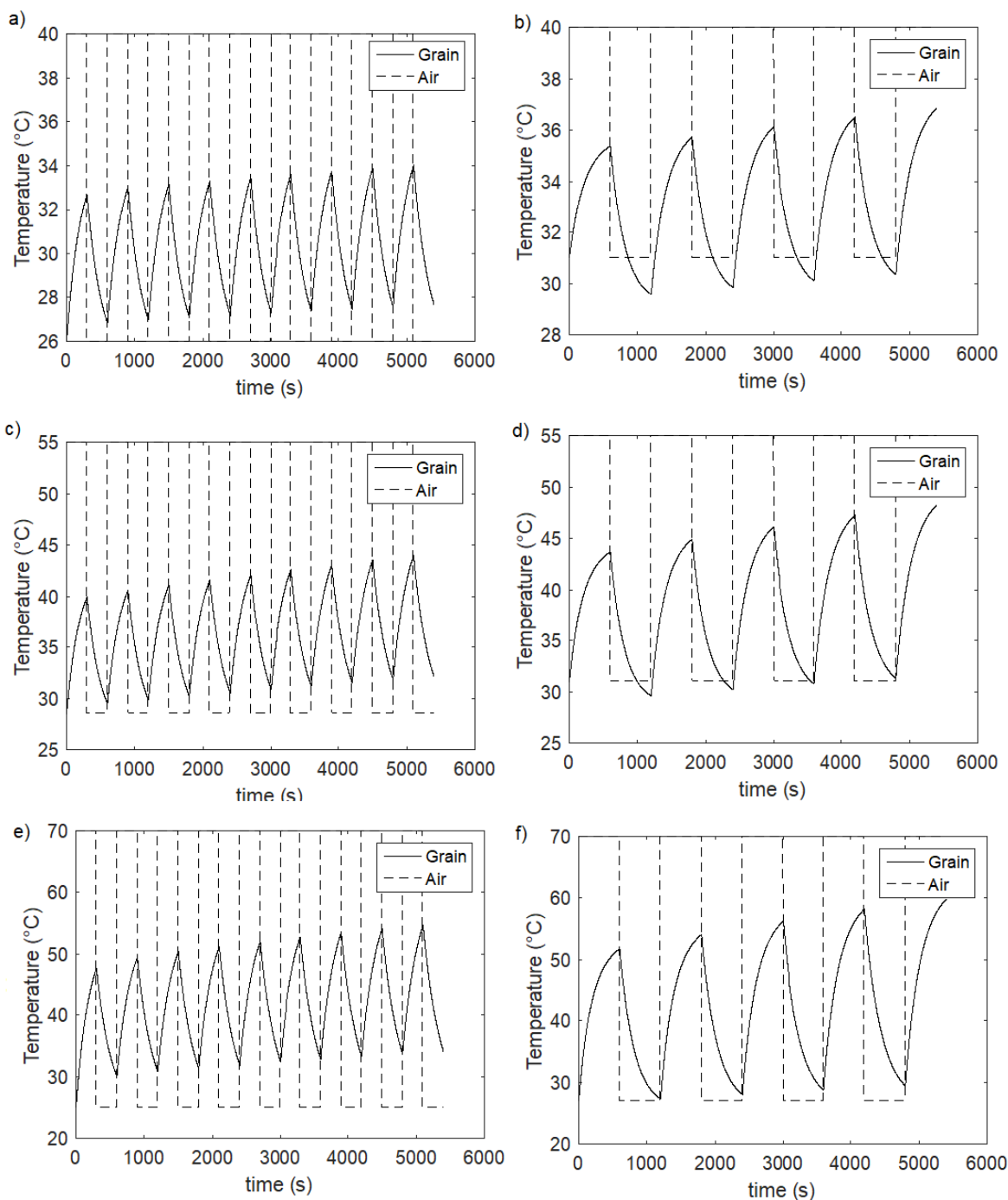
Figura 33 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste quadrático do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

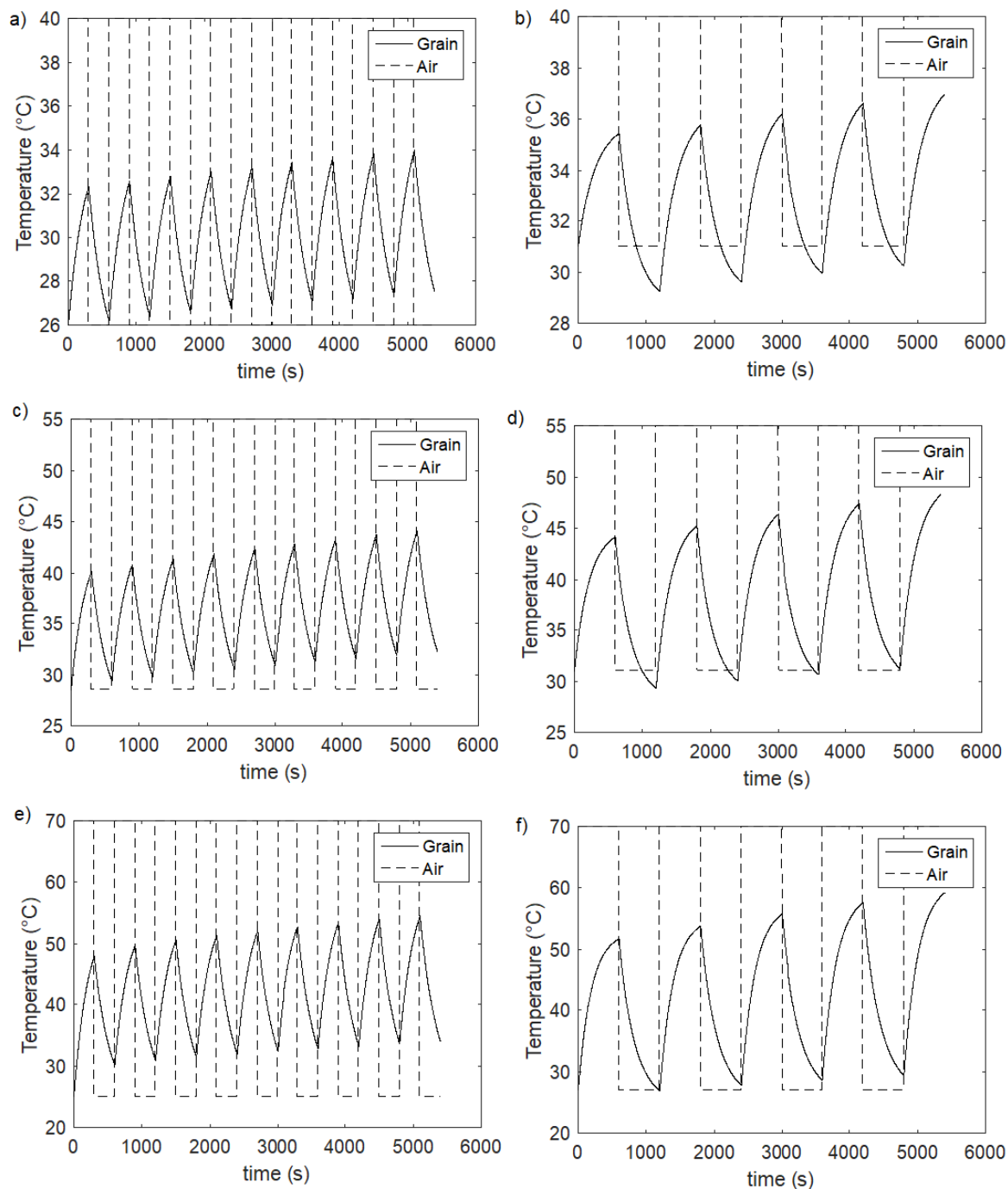
Figura 34 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste linear do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

Figura 35 – Perfil da temperatura em relação ao tempo para o ajuste exponencial do coeficiente global aparente de transferência de massa.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (b) Secagem intermitente à 40°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (c) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (d) Secagem intermitente à 55°C e tempo de intermitência de 10 minutos; (e) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 5 minutos; (f) Secagem intermitente à 70°C e tempo de intermitência de 10 minutos

Tabela 27 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste quadrático.

| Temperatura e período de intermitência | χ^2 | MSE | RMSE | EF |
|--|----------|----------|----------|----------|
| 40 °C e 5 min de intermitência | 3,12E-05 | 2,63E-05 | 5,13E-03 | 9,08E-01 |
| 40°C e 10 min de intermitência | 2,03E-06 | 1,71E-06 | 1,31E-03 | 9,94E-01 |
| 55 °C e 5 min de intermitência | 1,45E-05 | 1,22E-05 | 3,49E-03 | 9,91E-01 |
| 55°C e 10 min de intermitência | 2,50E-06 | 1,97E-06 | 1,40E-03 | 9,98E-01 |
| 70 °C e 5 min de intermitência | 6,77E-05 | 5,70E-05 | 7,55E-03 | 9,52E-01 |
| 70°C e 10 min de intermitência | 6,63E-05 | 5,58E-05 | 7,47E-03 | 9,63E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 28 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste linear.

| Temperatura e período de intermitência | χ^2 | MSE | RMSE | EF |
|--|----------|----------|----------|----------|
| 40 °C e 5 min de intermitência | 1,38E-05 | 1,16E-05 | 3,41E-03 | 9,59E-01 |
| 40°C e 10 min de intermitência | 2,06E-06 | 1,74E-06 | 1,32E-03 | 9,94E-01 |
| 55 °C e 5 min de intermitência | 8,54E-06 | 7,19E-06 | 2,68E-03 | 9,95E-01 |
| 55°C e 10 min de intermitência | 3,45E-06 | 2,72E-06 | 1,65E-03 | 9,97E-01 |
| 70 °C e 5 min de intermitência | 6,36E-05 | 5,35E-05 | 7,32E-03 | 9,55E-01 |
| 70°C e 10 min de intermitência | 5,52E-05 | 4,65E-05 | 6,82E-03 | 9,69E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

Tabela 29 – Análise estatística do modelo de secagem intermitente em relação aos dados experimentais para ajuste exponencial.

| Temperatura e período de intermitência | χ^2 | MSE | RMSE | EF |
|--|----------|----------|----------|----------|
| 40 °C e 5 min de intermitência | 8,90E-05 | 7,50E-05 | 8,66E-03 | 7,37E-01 |
| 40°C e 10 min de intermitência | 1,03E-06 | 8,64E-07 | 9,29E-04 | 9,97E-01 |
| 55 °C e 5 min de intermitência | 1,86E-05 | 1,57E-05 | 3,96E-03 | 9,89E-01 |
| 55°C e 10 min de intermitência | 3,19E-06 | 2,52E-06 | 1,59E-03 | 9,98E-01 |
| 70 °C e 5 min de intermitência | 8,40E-05 | 7,08E-05 | 8,41E-03 | 9,41E-01 |
| 70°C e 10 min de intermitência | 7,11E-05 | 5,99E-05 | 7,74E-03 | 9,60E-01 |

Fonte: Autoria própria, 2020.

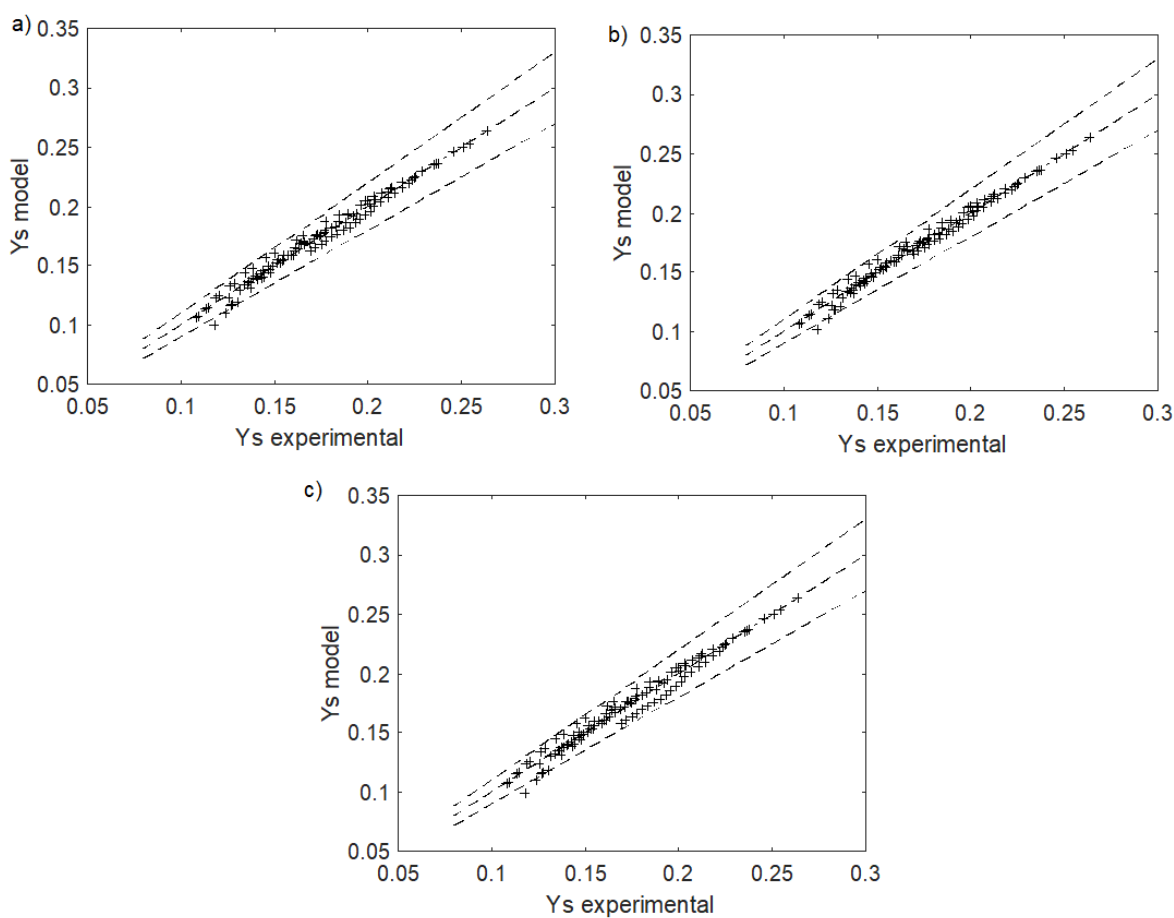
Conforme as figuras e as tabelas apresentadas contendo as análises estatísticas, pode-se observar que os modelos que melhores se adequaram aos dados experimentais foram com 10 minutos de intermitência e menores temperaturas de secagem (40 e 55°C). Esse fato ocorre devido a maior quantidade de tempo de intermitência e menores temperaturas de secagem eliminar os gradientes de umidade gerados durante o período de secagem (ASSAR *et al.*, 2016; DANTAS *et al.*, 2017). Em relação aos ajustes de K, analisou-se que para o

ajuste linear obteve-se melhores valores em relação a análise estatística, com isso se adequando melhor ao modelo.

Analisando-se os dados estatísticos e os perfis obtidos nas figuras, verificou-se perfis similares de teor de umidade em relação ao tempo durante a secagem intermitente para a madeira tanto de cerejeira como noqueira, em que se obteve análises RMSE de 0,014 e 0,003 respectivamente, sendo estes valores condizentes com os obtidos nas Tabelas 27 a 29 (PUTRANTO; CHEN, 2012).

Em relação aos dados de teor de umidade, a Figura 36 demonstrou que o modelo representou os pontos ajustados experimentalmente com um desvio global em torno de 10,0%, comprovando-se com isso um bom ajuste do modelo.

Figura 36– Desvio global do modelo.



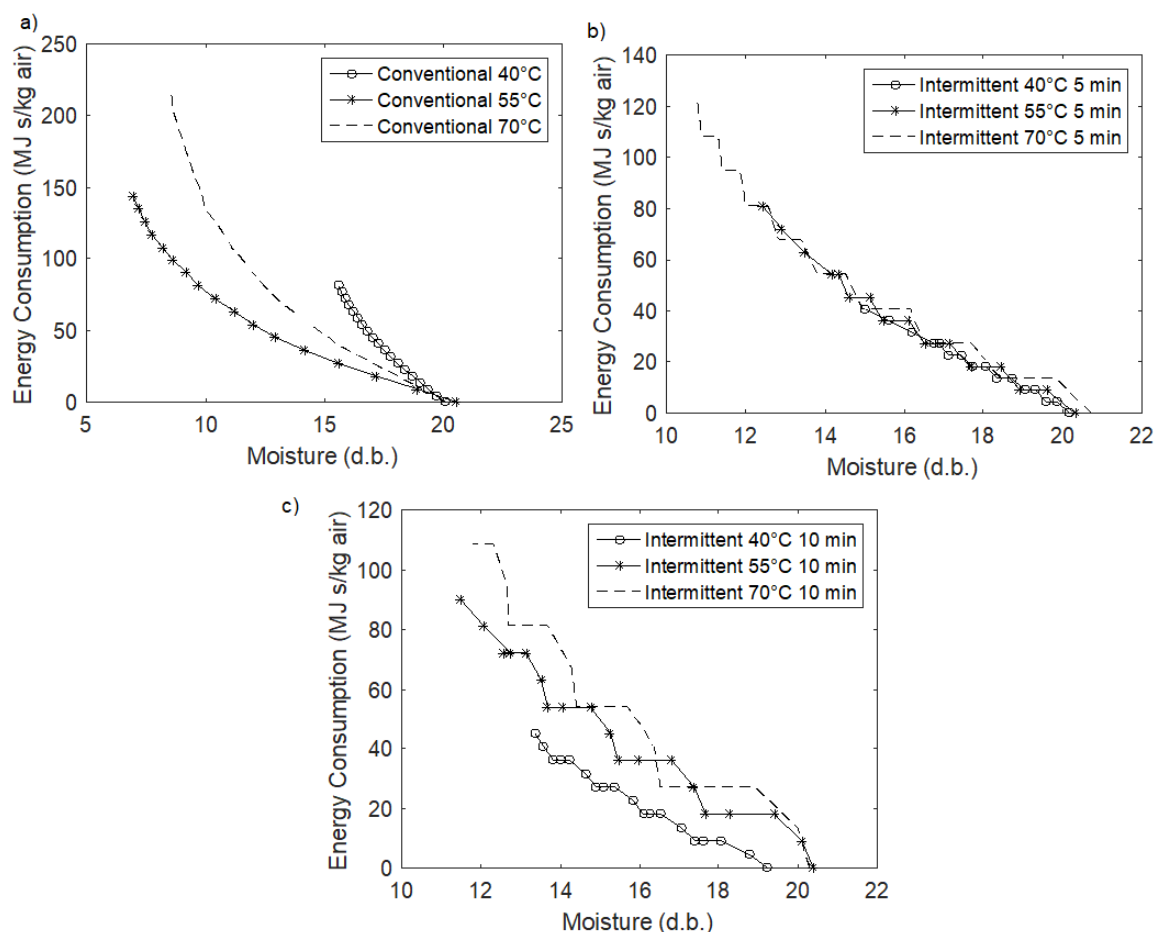
Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Ajuste quadrático; (b) Ajuste linear; (c) Ajuste exponencial

5.8 Análise do consumo energético da secagem das sementes de milho

Para analisar o consumo energético da secagem das sementes, primeiramente, verificou-se o perfil do consumo de energia em função do tempo para cada condição de secagem, conforme as Equações 89 e 90. A Figura 37 apresenta os perfis do consumo de energia comparando os tipos de secagens e a Figura 38 as temperaturas em que ocorrem o processo de secagem.

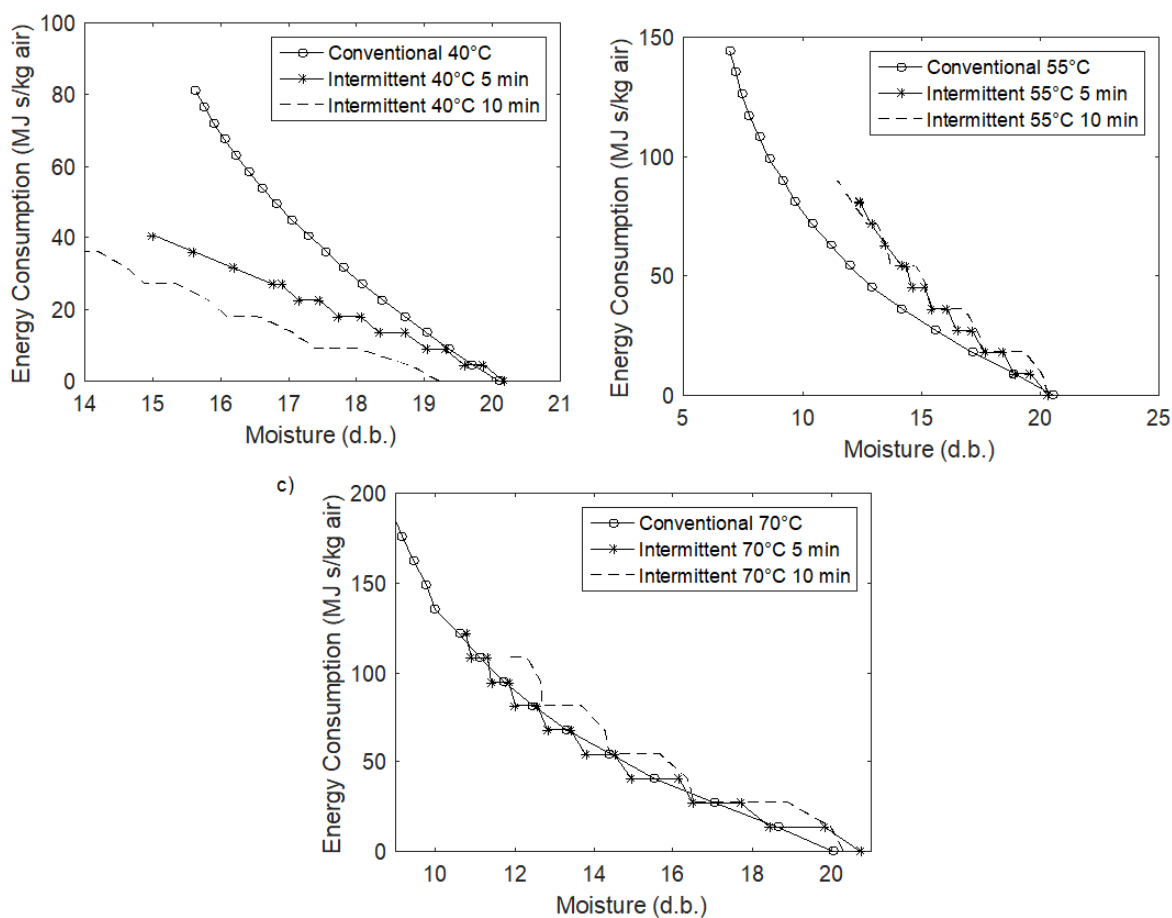
Figura 37– Consumo de energia em função do teor de umidade para a secagem na temperatura ambiente de 25°C comparando as condições de secagem.



Fonte: Autoria própria, 2021.

- (a) Secagem convencional; (b) Secagem intermitente com período de intermitência de 5 minutos;
 (c) Secagem intermitente com período de intermitência de 10 minutos

Figura 38– Consumo de energia em função do teor de umidade para a secagem na temperatura ambiente de 25°C comparando as temperaturas de secagem.



Fonte: Autoria própria, 2021.

(a) Secagem à 40°C; (b) Secagem à 55°C; (c) Secagem à 70°C

Em seguida, obteve-se o consumo de energia empregado para o milho submetido a cada condição de secagem com teores de umidade final de 14,0% e 16,0% (b.s.) (Tabelas 30 e 31).

Tabela 30– Consumo de energia para o milho com teor de umidade final de 14,0% (b.s.).

| Tipo de secagem | Consumo de Energia (MJ s / kg air) |
|--------------------------|---|
| 40°C contínua | - |
| 40°C intermitente 5 min | - |
| 40°C intermitente 10 min | 37,952 ± 0,051 ^b |
| 55°C contínua | 32,521 ± 0,263 ^a |
| 55°C intermitente 5 min | 47,374 ± 0,368 ^c |
| 55°C intermitente 10 min | 57,801 ± 0,189 ^{d,e} |
| 70°C contínua | 58,539 ± 0,422 ^e |
| 70°C intermitente 5 min | 56,704 ± 0,289 ^d |
| 70°C intermitente 10 min | 67,701 ± 0,184 ^f |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Resultados expressos como média (n=2). Letras iguais na mesma coluna indica que não houve diferenças significativas (p<0.05) pelo teste Tukey.

Tabela 31– Consumo de energia para o milho com teor de umidade final de 16,0% (b.s.).

| Tipo de secagem | Consumo de Energia (MJ s / kg air) |
|--------------------------|---|
| 40°C contínua | 70,619 ± 0,390 ^g |
| 40°C intermitente 5 min | 31,009 ± 0,257 ^c |
| 40°C intermitente 10 min | 22,229 ± 0,009 ^a |
| 55°C contínua | 25,693 ± 0,135 ^b |
| 55°C intermitente 5 min | 31,584 ± 0,357 ^c |
| 55°C intermitente 10 min | 36,801 ± 0,098 ^d |
| 70°C contínua | 43,272 ± 0,272 ^f |
| 70°C intermitente 5 min | 36,287 ± 0,234 ^d |
| 70°C intermitente 10 min | 40,630 ± 0,580 ^e |

Fonte: Autoria própria, 2021.

Resultados expressos como média (n=2). Letras iguais na mesma coluna indica que não houve diferenças significativas (p<0.05) pelo teste Tukey.

Por meio da Tabela 31, verificou-se que a dependendo da quantidade a ser seca, ou seja, do teor de umidade final, é possível que tanto a secagem convencional seja mais vantajosa, como verificado na Tabela 30, como também a secagem intermitente, como verificado na Tabela 31. Estes resultados apontam que os períodos de intermitência, o tempo de secagem e a condição das amostras, como teor de umidade inicial, impactam no consumo de energia.

Diversos estudiosos também comprovaram que a empregabilidade da secagem intermitente, além de utilizar menores temperaturas de secagem reduz o consumo energético para a obtenção do mesmo teor de umidade final, como com

a secagem intermitente da soja, casca de arroz, maçã, nozes, bananas e sementes de ervilha (DEFENDI; PARAÍSO; JORGE, 2016; FILIPPIN *et al.*, 2018; GOLMOHAMMADI *et al.*, 2015; JIN *et al.*, 2020; TAKOUGNADI; BOROZI; AZOUMA, 2020; YU *et al.*, 2020).

Neste contexto, estudos de otimização dos parâmetros de secagem são importantes para se determinar as melhores condições para minimização do consumo de energia. Estes estudos podem ser aplicados em controladores acoplados a secadores, para garantir as condições de mínimo consumo de energia.

6. CONCLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos, pode-se verificar que os solventes metanol/água 70/30 e etanol/água 70/30 (v/v) e tempo de extração entre 1 e 4 horas favoreceram a obtenção dos compostos bioativos antioxidantes da semente de milho *in natura*, demonstrando que o equilíbrio é atingido rapidamente.

Em relação as condições de secagem, observou-se que as sementes de milho submetidas a secagem intermitente, principalmente em baixas temperaturas, apresentaram maior potencial antioxidante quando comparadas as secagens do tipo convencional. Há indícios de que variações bruscas na temperatura interfere negativamente nos componentes bioativos das sementes de milho, conforme observado na secagem intermitente na temperatura de 70°C. Neste contexto, estudos de otimização para a determinação da melhor condição da temperatura do ar de secagem podem ser realizados com o intuito de maximizar a preservação da atividade antioxidante das sementes.

Verificou-se que para os modelos generalizados de cinética dos compostos antioxidantes, as ordens de reação obtidas foram 4 e 5, respectivamente, para as reações de DPPH e ABTS com os extratos. Além disso, observou-se que as energias de ativação globais das reações variam conforme a temperatura de secagem que as sementes foram submetidas. Os resultados indicaram mudanças nos mecanismos de reação, o que pode ser explicado por meio da deterioração dos compostos bioativos.

Para a modelagem matemática do processo de secagem contínua, observou-se que para a cinética de secagem, modelos com maior quantidade de parâmetros apresentaram melhores ajustes em relação aos dados experimentais. Além disso, apesar do modelo de Page depender de dois parâmetros, pode-se descrever os dados experimentais. Quanto à modelagem do processo intermitente, o coeficiente convectivo médio de transferência de calor obtido foi de 13,696 W m⁻² °C⁻¹ e o coeficiente geral de transferência de massa foi ajustado por meio de uma equação do tipo linear em função da temperatura, pela qual os dados experimentais foram preditos com um desvio global máximo de 10,0 %.

Em relação ao consumo de energia, verificou-se que para a obtenção do teor de umidade final de 16% (b.s.), a condição de secagem intermitente na temperatura de 40°C e 10 minutos de intermitência houve menor consumo energético, obtendo-se menores valores em comparação a secagem do tipo convencional e empregabilidade de altas temperaturas de secagem. Isto ocorre, pois, apesar de utilizar maiores tempos de secagem para a obtenção do teor de umidade desejado, ocorre menor consumo para aquecer até a temperatura de secagem, e maior intervalo de intermitência ocasiona em maior estabilização do teor de umidade no interior da semente, sendo mais fácil a remoção. Em comparação com a secagem que mais consome energia, houve uma redução energética de 65,52%.

A secagem do tipo convencional também pode resultar em menor consumo de energia, dependendo das condições de secagem, como o tempo de secagem e teor de umidade inicial da amostra. Estudos de otimização destes parâmetros podem ser aplicados em controles de processos de secagem para minimização do consumo de energia.

REFERÊNCIAS

ABASI, S.; MINAEI, S. Effect of Drying Temperature on Mechanical Properties of Dried Corn. **Drying Technology**, v. 32, p. 774-780, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.845203>

ABDEL-AAL, E. S. M.; YOUNG, J. C.; RABALSKI, I. Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple, and red cereal grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 13, p. 4696-4704, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf0606609>.

ABDOLI, B.; ZARE, D.; JAFARI, A.; CHEN, G. Evaluation of the air-borne ultrasound on fluidized bed drying of shelled corn: Effectiveness, grain quality, and energy consumption. **Drying Technology**, v. 36, p. 1749-1766, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1423568>

ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions**. 1^a ed. Nova York: Dover Publications, 1972.

ADOM, K. K.; LIU, R. H. Antioxidant Activity of Grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 21, p. 6182-6187, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf0205099>.

AHMAD, R.; AHMAD, N.; AL-ANAKI, W. S.; ISMAIL, F. A.; AL-JISHI, F. Solvent and temperature effect of accelerated solvent extraction (ASE) coupled with ultra-high-pressure liquid chromatography (UHPLC-PDA) for the determination of methyl xanthenes in commercial tea and coffee. **Food Chemistry**, v. 311, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.126021

AHMED, M. I.; XU, X.; SULIEMAN, A. A.; MAHDI, A. A.; NA, Y. Effect of extraction conditions on phenolic compounds and antioxidant properties of koreeb (*Dactyloctenium aegyptium*) seeds flour. **Journal of Food Measurement and Characterization**, n. 14, p. 799-808, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00328-9>

AHMED, M. W. Kinetics and mathematical modeling of thin drying of mango leather. **International Journal of Advance Industrial Engineering**, v. 7, n. 1, 2019. DOI: 10.14741/ijaie/v.7.1.2.

AKBARI, S.; ABDURAHMAN, N. H.; YUNUS, R. M. Optimization of saponins, phenolics, and antioxidants extracted from fenugreek seeds using microwave-assisted extraction and response surface methodology as an optimizing tool. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, p. 714-727, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.07.007>

AKMAL, M. N.; INTAN-SHAMEHA, A. R.; AJAT, M.; IDERIS, A. Edible bird's nest (EBN) is a potential natural product against influenza virus infection. **Malaysian Journal of Veterinary Research**, v. 29, n.2, p. 14-19, 2017. DOI: [10.1016/j.antiviral.2006.02.005](https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2006.02.005).

ALI, J.; TUZEN, M.; KAZI, T. G. Green and innovative technique develop for the determination of vanadium in different types of water and food samples by eutectic solvent extraction method. **Food Chemistry**, v. 306, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125638>.

ALI, Q.; ANWAR, F.; ASHRAF, M.; SAARI, N.; PERVEEN, R. Ameliorating effects of exogenously applied proline on seed composition, seed oil quality and oil antioxidant activity of maize (*Zea mays* L.) under drought stress. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 818-835, 2013. DOI: [10.3390/ijms14010818](https://doi.org/10.3390/ijms14010818)

AMANTÉA, R. P.; FORTES, M.; FERREIRA, W. R.; SANTOS, G. T. Energy and exergy efficiencies as design criteria for grain dryers. **Drying Technology**, v. 36, n. 4, p. 491–507, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1409232>.

ARAUJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; FILHO, C. P. H.; MARTINS, E. A. S. Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 448-457, 2017. DOI: <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170052>.

ASKARI, G. R.; EMAM-DJOMEH, Z.; MOUSAVI, S. M. An Investigation of the Effects of Drying Methods and Conditions on Drying Characteristics and Quality Attributes of Agricultural Products during Hot Air and Hot Air/Microwave-Assisted Dehydration. **Drying Technology**, v. 27, p. 831-841, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373930902988106>

ASSAR, M.; GOLMOHAMMADI, M.; RAJABI-HAMANEH, M.; HASSANKIADEH, M. N. A Combined Experimental and Theoretical Approach to Study Temperature and Moisture Dynamic Characteristics of Intermittent Paddy Rice Drying. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 9, p. 1242-1250, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1172483>.

AZEEZ, L.; ADEBISI, S. A.; OYEDEJI, A. O.; ADETORO, R. O.; TIJANI, K. O. Bioactive compounds' contents, drying kinetics and mathematical modelling of tomato slices influenced by drying temperatures and time. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 18, n. 2, p. 120-126, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2017.03.002>.

BAINI, R.; LANGRISH, T. A. G. Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 330-343, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.068>

BALL, D. W.; KEY, J. A. **Introductory Chemistry**. 1 ed. BCcampus, 2014.

BAZYMA, L. A.; GUSKOV, V. P.; BASTEEV, A. V.; LYASHENKO, A. M.; LYAKHNO, V.; KUTOVOY, V. A. The investigation of low temperature vacuum drying processes of agricultural materials. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 3, p. 410-415, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.030>

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **INCROPERA Fundamentos de Transferência de calor e de massa**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

BOROSKI, M.; VISENTAINER, J. V.; COTTICA, S. M.; DE MORAIS, D. R. **Antioxidantes: Princípios e métodos analíticos**. 1 ed. Curitiba: Appris, 2015.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER M. E.; BERSET, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie**, Massy, v. 28, p. 25-30, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).

CAMPOS, A. M.; LISSI, E. A. Kinetics of the reaction between 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) derived radical cations and phenols. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 29, p. 219-224, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:3<219::AID-KIN9>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:3<219::AID-KIN9>3.0.CO;2-X).

CHAME, G.; ASFAW, B. T.; ABEBE, T. Production and Characterization of Essential oil using the Solvent Extraction Method from Brassica nigra seeds. **Journal of Petroleum Engineering & Technology**, v. 10, 2020.

CHAPRA, S. C. **Métodos numéricos aplicados com Matlab® para engenheiros e cientistas**. 3 ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

CHIU, K. K., YE, Z. H., WONG, M. H. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Vetiveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents. **Chemosphere**, v. 60, p. 1365-1375, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.035>

CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts - an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00133-0).

CHUA, K. J.; CHOU, S. K. Low-cost drying methods for developing countries. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 12, p. 519-528, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.07.003>

CIHAN, A.; KAHVECI, K.; HACIHAFIZOGLU, O. Modelling of intermittent drying of thin layer rough rice. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 293-298, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.057>

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; GONÇALVES, D. N.; OLIVEIRA, D. E. C. de. Modelagem matemática da secagem de frutos de crambe em camada delgada. **Bioscience Journal**, v. 31, n.2, p.392-403, 2015. DOI: <https://doi.org/10.14393/BJ-v31n2a2015-22340>.

COSTA, P.; GONÇALVES, S.; VALENTÃO, P.; ANDRADE, P. B.; COELHO, N.; ROMANO, A. *Thymus lotocephalus* wild plants and *in vitro* cultures produce different profiles of phenolic compounds with antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1253-1260, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.05.072>

CUEVAS, M.; MARTÍNEZ-CARTAS, M. L.; PÉREZ-VILLAREJO, L.; HERNÁNDEZ, L.; GARCÍA-MARTÍN, J. F.; SÁNCHEZ, S. Drying kinetics and effective water diffusivities in olive stone and olive-tree pruning. **Renewable Energy**, v. 132, p. 911-920, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.053>.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Transferência de Calor e Massa**. 4ª ed. Porto Alegre: AMGH EDITORA LTDA, 2012.

DANTAS, T. N. P.; FILHO, F. C. M.; SOUZA, J. S.; OLIVEIRA, J. A. D.; ROCHA,

S. C. D. S.; MEDEIROS, M. D. F. D. D. Study of model application for drying of pulp fruit in spouted bed with intermittent feeding and accumulation. **Drying Technology**, v. 36, n. 11, p. 1349-1366, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1402785>.

DEFENDI, R. O.; NICOLIN, D. J.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Assessment of the Initial Moisture Content on Soybean Drying Kinetics and Transport Properties. **Drying Technology**, v. 34, n.3, p. 360-371, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1055496>.

DEFENDI, R. O.; PARAÍSO, P. R.; JORGE, L. M. de M. Optimization study of soybean intermittent drying in fixed-bed. **Drying Technology**, v. 35, n.1, p. 125-137, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1162171>.

DEHGHANNYA, J.; BOZORGH, S.; HESHMATI, M. K. Low temperature hot air drying of potato cubes subjected to osmotic dehydration and intermittent microwave: drying kinetics, energy consumption and product quality indexes. **Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 4, p. 929-954, 2018. DOI: [10.1007/s00231-017-2202-5](https://doi.org/10.1007/s00231-017-2202-5).

DE LA PARRA, C.; SERNA SALDIVAR, S. O.; LIU, R. H. Effect of processing on the phytochemical profiles and antioxidant activity of corn for production of masa, tortillas, and tortilla chips. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 4177-4183, 2007. DOI: [10.1021/jf063487p](https://doi.org/10.1021/jf063487p).

DODER, D. D.; DAKOVIC, D. D. Energy savings in convective drying of various materials using variable temperature conditions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.13277>.

DORNELES, L. D. N. S.; GONELI, A. L. D.; CARDOSO, C. A. L.; SILVA, C. B. D.; HAUTH, M. R.; OBA, G. C.; SCHOENINGER, V. Effect of air temperature and velocity on drying kinetics and essential oil composition of *Piper umbellatum* L. leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 142, n. 15, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111846>.

DORTA, E.; LOBO, M. G.; GONZALES, M. Reutilization of Mango Byproducts: Study of the Effect of Extraction Solvent and Temperature on Their Antioxidant Properties. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 1, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02477.x>

DO CARMO, J. E. F.; LIMA, A. G. B. de; SILVA, C. J. E. Continuous and

intermittent drying (tempering) of oblate spheroidal bodies: Modeling and simulation. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 3, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1515/1556-3758.1430>.

DO, Q. D.; ANGKAWIJAYA, A. E.; TRAN-NGUYEN, P. L.; HUYNH, L. H.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; JU, Y. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatic*. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, p. 296-302, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2013.11.001>

DZIKI, D.; HABZA-KOWALSKA, E.; GAWLIK-DZIKI, U.; MIS, A.; RÓZYLO, R.; KRZYSIAK, Z.; HASSOON, W. H. Drying Kinetics, Grinding Characteristics, and Physicochemical Properties of Broccoli Sprouts. **MDPI**, v. 8, n. 1, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8010097>.

EMBRAPA. **Colheita e Pós-colheita**. 2007. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/territorio_sisal/arvore/CONT000fckl80cd02wx5eo0a2ndxynhaexhv.html. Acesso em: 02 out. 2019.

EMBRAPA MILHO E SORGO. **Armazenamento inadequado de grãos resulta em cerca de 15% de perdas**. 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3860638/armazenamento-inadequado-de-graos-resulta-em-cerca-de-15-de-perdas>. Acesso em: 02 out. 2019.

EMBRAPA MILHO E SORGO. **Milho – Colheita e pós-colheita**. 2009. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/82185/1/Colheita-pos-colheita.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2020.

FADDA, A.; SERRA, M.; MOLINU, M. G.; AZARA, E.; BARBERIS, A.; SANNA, D. Reaction time and DPPH concentration influence antioxidant activity and kinetic parameters of bioactive molecules and plant extracts in the reaction with the DPPH radical. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 35, p. 112-119, 2014. DOI: 10.1016/j.fca.2014.06.006.

FARIA, R. Q. D.; SANTOS, A. R. P. D.; GARIEPY, Y.; SILVA, E. A. A. D.; SARTORI, M. M. P.; RAGHAVAN, V. Optimization of the process of corn seeds with the use of microwaves. **Drying Technology**, v. 38, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1686009>

FIESP. **Safra Mundial de Milho 2019/20** – 4° Levantamento do USDA. 2019. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/safra-mundial-de-milho-2/attachment/file-20190813175242-boletim milho agosto 2019/>>. Acesso em: 02 out. 2019.

FILIPPIN, A. P.; FILHO, L. M.; FADEL, V.; MAURO, M. A. Thermal intermittent drying of apples and its effects on energy consumption. **Drying Technology**, v. 36, p. 1662-1677, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2017.1421549>.

FLAMMER, C. **Spheroidal Wave Functions**. 1ª ed. Califórnia: Stanford University Press, 1957.

FOGLER, S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4ª ed. LTC, 2009.

FOTI, M. C. Use and Abuse of the DPPH* Radical. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, p. 8765-8776, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03839>

FRANCO, C. M. R.; LIMA, A. G. B. D.; FARIAS, V. S. O.; SILVA, W. P. D. Modeling and experimentation of continuous and intermittent drying of rough rice grains. **Heat and Mass Transfer**, v. 56, p 1003-1014, 2020. DOI: [10.1007/s00231-019-02773-0](https://doi.org/10.1007/s00231-019-02773-0).

FU, M.; QU, Q.; YANG, X.; ZHANG, X. Effect of intermittent oven drying on lipid oxidation, fatty acids composition and antioxidant activities of walnut. **LWT – Food Science and Technology**, v. 65, p. 1126-1132, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.002>

GAN, S. H.; ONG, S. P.; CHIN, N. L.; LAW, C. L. A Comparative Quality Study and Energy Saving on Intermittent Heat Pump Drying of Malaysian Edible Bird's Nest. **Drying Technology**, v. 25, p. 4-14, 2017. DOI: [10.1080/07373937.2016.1155053](https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1155053).

GOLMOHAMMADI, M.; ASSAR, M.; RAJABI-HAMANEH, M.; HASHEMI, S. J. Energy efficiency investigation of intermittent paddy rice dryer: Modeling and experimental study. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 275-283, 2015. DOI: [10.1016/j.fbp.2014.03.004](https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.03.004).

GÓRNICKI, K.; KALETA, A.; CHOINSKA, A. Suitable model for thin-layer drying of root vegetables and onion. **International Agrophysics**, v. 34, n. 1, p. 79-86, 2020. DOI: <https://doi.org/10.31545/intagr/115190>.

GUIMARÃES, P. E.; CORRÊA, L. A. Densidade real e peso de mil grãos de híbridos precoces de milho. **Embrapa Milho e Sorgo**, 1994.

HACIHAFIZOĞLU, O.; SUSANTEZ, C.; KAHVECI, K.; YILMAZ, S. Numerical investigation of intermittent drying of a corn for different drying conditions. **THERMAL SCIENCE**, v. 23, n. 2A, p. 801-812, 2019. DOI: <https://doi.org/10.2298/TSCI180126166H>.

HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. **ENGENHARIA QUÍMICA PRINCÍPIOS E CÁLCULOS**. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HU, Q.; XU, J. Profiles of Carotenoids, Anthocyanins, Phenolics, and Antioxidant Activity of Selected Color Waxy Corn Grains during Maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 2026-2033, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf104149q>.

IBRAHIM, K. E.; JUVIK, J. A. Feasibility for improving phytonutrient content in vegetable crops using conventional breeding strategies: case study with carotenoids and tocopherols in sweet corn and broccoli. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 4636-4644, 2009. DOI: 10.1021/jf90260d.

JIN, W.; PEI, J.; WANG, S.; CHEN, X.; GAO, R.; TAN, M. Effect of continuous and intermittent drying on water mobility of fresh walnuts (*Juglans regia* L.): A LF-NMR study. **Drying Technology**, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1784925>.

JITTANIT, W.; SRZEDNICKI, G.; DRISCOLL, R. Corn, Rice, and Wheat Seed Drying by Two-Stage Concept. **Drying Technology**, v. 28, p. 807-815, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.485081>

JUMAH, R.; AL-KTEIMAT, E.; AL-HAMAD, A.; TELFAH, E. Constant and Intermittent Drying Characteristics of Olive Cake. **Drying Technology**, v. 25, p. 1421-1426, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373930701536668>

KADA-BENAMEUR, H.; WIRQUIN, E.; DUTHOIT, B. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. **Cement and Concrete**

Research, v. 30, p. 301-305, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00250-1)

KENENI, Y. G.; HVOSLEF- EIDE, A. K. T. MARCHETTI, J. M. Mathematical modelling of the drying kinetics of *Jatropha curcas* L. seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 132, p. 12-20, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.012>.

KESER, D.; GUCLU, G.; KELEBEK, H.; KESHIN, M.; SOYSAL, Y.; SEKERLI, Y. E., ARSLAN, A.; SELLI, S. Characterization of aroma and phenolic composition of carrot (*Daucus carota* 'Nantes') powders obtained from intermittent microwave drying using GC-MS and LC-MS/MS. **Food and Bioproducts Processing**, v. 119, p. 350-359, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.016>

KIM, S.; LEE, K. W.; PARK, J.; LEE, H. J.; HWANG, I. K. Effect of drying in antioxidant activity and changes of ascorbic acid and colour by different drying and storage in Korean red pepper (*Capsicum annuum*, L.). **International Journal of Food Science & Technology**, v. 41, n. 1, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01349.x>

KISA, D., ELMASTAS, M., ÖZTÜRK, L., KAYIR, Ö. Responses of the phenolic compounds of *Zea mays* under heavy metal stress. **Applied Biological Chemistry**, v. 59, p. 813-820, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13765-016-0229-9>

KOOJI, G. L.; BOTCHEV, M. A.; FREDERIX, E. M. A.; GEURTS, B. J.; HORN, S.; LOHSE, D.; POEL, E. P. V. D.; SHISHKINA, O.; STEVENS, R. J. A. M.; VERZICCO, R. Comparison of computational codes for direct numerical simulations of turbulent Rayleigh-Bénard convection. **Computers & Fluids**, v. 166, p. 1-8, 2018. DOI: [10.1016/j.compfluid.2018.01.010](https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2018.01.010).

KOWALSKI, S. J.; PAWLOWSKI, A. Modeling of kinetics in stationary and intermittent drying. **Drying Technology**, v. 28, n. 8, p. 1023-1031, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.497095>.

KUMAR, C.; KARIM, M. A.; JOARDDER, M. U. H. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48-57, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.014>

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; GARCÍA-PARILLA, M. C.; TRONCOSO, A. M.; FETT, R. Actividad antioxidante de pigmentos antocianicos. **Ciência e**

Tecnologia de Alimentos, v. 24, n. 4, p. 691-693, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612004000400036>.

LARRAURI, J. A.; RUPEREZ, P.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1390-1393, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf960282f>

LEWIS, W. K. The Rate of Drying of Solid Materials. **Ind. Eng. Chem.**, v. 13, p. 427-432, 1921.

LIMA, A. G. B. de; DELGADO, J. M. P. Q.; NETO, S. R. F.; FRANCO, C. M. R. Intermittent Drying: Fundamentals, Modeling and Applications. *In*: DELGADO, J. M. P. Q.; LIMA, A. G. B. de. **Drying and Energy Technologies**, Suíça: Springer, 2016, cap. 2, p. 19-41.

LIMA, A. G. B. de; NEBRA, S. A. Theoretical study of intermittent drying (tempering) in prolate spheroidal bodies. **Drying Technology**, v. 19, n. 8, p. 1569-1589, 2001. DOI: 10.1081/DRT-100107260.

LIU, Z.; REN, Z.; ZHANG, J.; CHUANG, C.; KANDASWAMY, E.; ZHOU, T.; ZUO, L. Role of ROS and Nutritional Antioxidants in Human Diseases. **Frontiers in Physiology**, v. 9, n. 477, 2018. DOI: 10.3389/fphys.2018.00477.

LI, C. Y.; KIM, H. W.; WON, S. R.; MIN, H. K.; PARK, K. J.; PARK, K. J.; PARK, J. Y.; AHN, M. S.; RHEE, H. I. Corn husk as a potential source of anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 11413-11416, 2008.

LI, L.; ZHANG, M.; CHITRAKAR, B.; JIANG, H. Effect of combined drying method on phytochemical components, antioxidant capacity and hygroscopicity of Huyou (*Citrus changshanensis*) fruit. **LWT**, v. 123, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109102>

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; REMESY, C.; JIMENEZ, L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. **American Journal Clinical Nutrition**, 79, p. 727-747, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1093/ajcn/79.5.727>.

MÄNTELE, W.; DENIZ, E. UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, v. 173, p. 965-968, 2017. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>

MANZOCCO, L.; ANESE, M.; NICOLI, M. C. Antioxidant Properties of Tea Extracts as Affected by Processing. **LWT – Food Science and Technology**, v. 31, p. 694-698, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1006/fstl.1998.0491>

MAYERHÖFER, T. G.; POPP, J. Beer's Law – Why Absorbance Depends (Almost) Linearly on Concentration. **ChemPhysChem**, v. 20, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201801073>

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. 7 ed. Cidade do México: Mcgraw-Hill International, 2007.

MCDONALD, S.; PRENZLER, P.; ANTOLOVICH, M.; ROBARDS, K. Phenolic content and antioxidant activity of olive extracts. **Food Chemistry**, v. 73, p. 73-84, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00288-0).

MEERS, E., RUTTENS, A., HOPGOOD, M., LESAGE, E., TACK, F. M. G. Potential of *Brassic rapa*, *Cannabis sativa*, *Helianthus annuus* and *Zea mays* for phytoextraction of heavy metals from calcareous dredged sediment derived soils. **Chemosphere**, v. 61, p. 561-572, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.026>

MEISAMI-ASL, E.; RAFIEE, S.; KEYHANI, A.; TABATABAEEFAR, A. Determination of suitable thin layer drying curve model for apple slices (variety-Golab). **Plant Omics Journal**, v. 3, n. 3, p. 103-108, 2010.

MENESES, N. G. T.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, v.108, p. 152-158, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.015>

MISHRA, K.; OJHA, H.; CHAUDHURY, N. K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results. **Food Chemistry**, v. 130, p. 1036-1043, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.127>.

MONROY, Y. M.; RODRIGUES, R. A. F.; SARTORATTO, A.; CABRAL, F. A. Extraction of bioactive compounds from cob and pericarp of purple corn (*Zea mays* L.) by sequential extraction in fixed bed extractor using supercritical CO₂,

ethanol, and water as solvents. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 250-59, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.020>

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER, D. D.; BAYLER, M. B. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

MUSA, K. H.; ABDULLAH, A.; JUSOH, K.; SUBRAMANJAM, V. Antioxidant Activity of Pink-Flesh Guava (*Psidium guajava* L.): Effect of Extraction Techniques and Solvents. **Food Analytical Methods**, v. 4, p. 100-107, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12161-010-9139-3>

MUSIELAK, G.; MIERZWA, D.; KROEHNKE, J. Food drying enhancement by ultrasound – A review. **Trends in Food Science & Technology**, v.56, p. 126-141, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.08.003>.

NAGEL, A.; NEIDHART, S.; NÉE WULFKUEHLER, S. K.; ELSTNER, P.; ANDERS, T.; KORHUMMEL, S.; SULZER, T.; KIENZLE, S.; WINKLER, C.; QADRI, S.; RENTSCHLER, C.; PHOLPIPATTANAPONG, N.; WUTHISOMBOON, J.; ENDRESS, H. U.; SRUAMSIRI, P.; CARLE, R. Applicability of fruit blanching and intermittent microwave-convective belt drying to industrial peel waste of different mango cultivars for the recovery of functional coproducts. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. 15, p. 923-935, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.028>

NAIR, G. R.; LI, Z.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, V. Microwave Drying of Corn (*Zea mays* L. ssp.) for the Seed Industry. **Drying Technology**, v. 29, p. 1291-1296, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2011.591715>

NICOLIN, D. J.; COUTINHO, M. R.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. M. Soybean hydration: investigation of distributed parameter models with respect to surface boundary conditions. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 7, p. 959-976, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.732831>.

NISHIYAMA, Y.; CAO, W.; LI, B. Grain intermittent drying characteristics analyzed by a simplified model. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 3, p. 272-279, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.059>

NILE, S. H.; PARK, S. W. Antioxidant, α -Glucosidase and Xanthine Oxidase Inhibitory Activity of Bioactive Compounds From Maize (*Zea mays* L.). **Chemical Biology & Drug Design**, v. 83, p. 119-125, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1111/cbdd.12205>.

OLAS, B. Berry Phenolic Antioxidants – Implications for Human Health? **Frontiers in Pharmacology**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00078>

OLIVEIRA, D. E. C. D.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. D. S.; SOUSA, K. A. D.; CAMPOS, R. C. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 1, jan./ mar., 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1983-40632013000100007>.

OROIAN, M.; ESCRICHE, I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. **Food Research International**, v. 74, p. 10-36, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.04.018>.

OZSOY, N.; CAN, A.; YANARDAG, R.; AKEV, N. Antioxidant activity of *Smilax excels* L. leaf extracts. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 571-583, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.037>

PAIXÃO, N.; PERESTRELO, R.; MARQUES, J. C.; CÂMARA, J. S. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé, and white wines. **Food Chemistry**, v. 105, p. 204-214, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.017>

PARK, H. W.; YOON, W. B. Prediction of the intermittent drying behavior of soybeans [*Glycine max* (L.)] using novel multilayered mass transfer simulation with an image analysis. **Drying Technology**, v. 37, p. 1228-1238, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1493691>.

PEDRESCHI, R.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Antimutagenic and Antioxidant Properties of Phenolic Fractions from Andean Purple Corn (*Zea mays* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4557-4567, 2006. DOI: [10.1021/jf0531050](https://doi.org/10.1021/jf0531050).

PEREIRA, E. M. A.; SILVA, J. V. da; ANDRADE, T. H. F. de; NETO, S. R. de F.; LIMA, A. G. B. de. Simulating Heat and Mass Transfer in Drying Process: Applications in Grains. **Diffusion Foundations**, Suíça, v. 3, p. 3-18, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.3.3>.

PHAM, N. D.; KHAN, M. I. H.; JOARDDER, M. M.; RAHMAN, M. M.; MAHIUDDIN, M.; ABESINGHE, A. M. N.; KARIM, M. A. Quality of plant-based food materials

and its prediction during intermittent drying. **Food Science and Nutrition**, Austrália, 2017. DOI: 10.1080/10408398.2017.1399103.

PORTO, C. D.; CALLIGARIS, S.; CELOTTI, E.; NICOLI, M. C. Antiradical Properties of Commercial Cognacs Assessed by the DPPH Test. **Food Chemistry**, v. 48, p. 4241-4245, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf000167b>

PUTRANTO, A.; CHEN, X. D. Modeling Intermittent Drying of Wood under Rapidly Varying Temperature and Humidity Conditions with the Lumped Reaction Engineering Approach (L-REA). **Drying Technology**, v. 30, p. 1658-1665, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.704106>

PYRZYNSKA, K.; PEKAL, A. Application of free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) to estimate the antioxidant capacity of food samples. **Analytical Methods**, v. 5, p. 4288-4295, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3AY40367J>.

RAMOS-ESCUADERO, F.; MUÑOZ, A. M.; ALVARADO-ORTÍZ, C.; ALVARADO, Á.; YÁÑEZ, J. A. Purple Corn (*Zea mays* L.) Phenolic Compounds Profile and Its Assessment as an Agent Against Oxidative Stress in Isolated Mouse Organs. **Journal of Medicinal Food**, v. 15, p. 206-215, 2012. DOI: 10.1089/jmf.2010.0342

RIZVI, A., KHAN, M. S. Heavy metal induced oxidative damage and root morphology alterations of maize (*Zea mays* L.) plants and stress mitigation by metal tolerant nitrogen fixing *Azotobacter chroococcum*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 9-20, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.063>

ROMAN, M. C.; FABANI, M. P.; LUNA, L. C.; FERESIN, G. E.; MAZZA, G.; RODRIGUEZ, R. Convective drying of yellow discarded onion (Angaco INTA): Modelling of moisture loss kinetics and effect on phenolic compounds. **Information Processing in Agriculture**, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inpa.2019.07.002>.

RUFINO, M. D. S. M., ALVES, R. E., BRITO, E. S. D., MORAIS, S. M. D., SAMPAIO, C. D. G., PÉREZ-JIMÉNEZ, J., SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS+**. 2007.

SAIKAEW, K.; LERTRAT, K.; KETTHAISONG, D.; MEENUNE, M.; TANGWONGCHAI, R. Influence of variety and maturity on bioactive compounds

and antioxidant activity of purple waxy corn (*Zea mays* L. var. *ceratina*). **International Food Research Journal**, v. 25, p. 1985-1995, 2018. DOI:

SALEH, R. M.; EMILIOZZI, A.; KULIG, B.; HENDEL, O.; STURM, B. The effect of intermittent drying on drying kinetics and quality change dynamics of organic carrot (*daucus carota* v. *laguna*). **Proceedings of Eurodrying**, 2019.

SÁNCHEZ-MORENO, C.; LARRAURI, J.; SAURA-CALIXTO, F. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 76, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199802\)76:2<270::AID-JSFA945>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199802)76:2<270::AID-JSFA945>3.0.CO;2-9).

SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, S. A.; LIBRANTZ, A. F. H.; TAMBOURGI, E. B. Optimization of Corn Malt Drying by Use of a Genetic Algorithm. **Drying Technology**, v. 28, p. 1236-1244, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.500439>

SANTIAGO, R.; REID, L. M.; ARNASON, J. T.; ZHU, X. Y.; MARTINEZ, N.; MALVAR, R. A. Phenolics in maize genotypes differing in susceptibility to Gibberella stalk rot (*Fusarium graminearum* Schwabe). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5186-5193, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf070641e>.

SATHIVEL, S.; HUANG, J.; PRINYAWIWATKUL, W. Thermal properties and applications of the Arrhenius equation for evaluating viscosity and oxidation rates of unrefined pollock oil. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 187-193, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.027>

SCIPIONI, M.; KAY, G.; MEGSON, I.; LIN, P. K. T. P-23-Novel vanillin derivatives: An insight into their antioxidant properties. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 120, v. 1, p. 551-552, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2018.04.170>.

SEDAGHATJOO, Z.; DEHGHAN, M.; HOSSEINZADEH, H. Numerical solution of 2D Navier-Stokes equation discretized via boundary elements method and finite difference approximation. **Engineering Analysis with Boundary Elements**, v. 96, p. 64-77, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2018.08.004>.

SENEVIRATHNE, M.; KIM, S. H.; SIRIWARDHANA, N.; HA, J. H.; LEE, K. W.; JEON, Y. J. Antioxidant Potential of *Ecklonia cava* on Reactive Oxygen Species Scavenging, Metal Chelating, Reducing Power and Lipid Peroxidation Inhibition.

Food Science and Technology Internation, v. 12, p. 27-38, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1177/1082013206062422>.

SENPHAN, T. Comparative studies on chemical composition and antioxidant activity of corn silk from two varieties of sweet corn and purple waxy corn as influenced by drying methods. **Food Chemistry**, v. 7, n. 3, 2019.

SETYANINGSIH, W.; SAPUTRO, I. E.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Optimisation and validation of the microwave-assisted extraction of phenolic compounds from rice grains. **Food Chemistry**, v.169, p. 141-149, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.128>

SEYIDOGLU, N.; AYDIN, C. Stress, Natural Antioxidants and Future Perspectives. **The Health Benefits of Foods – Current Knowledge and Further Development**, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.91167

SHEI, H. J.; CHEN, Y. L. Computer simulation on intermittent drying of rough rice. **Drying Technology**, v. 20, n. 3, p. 615-636, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1081/DRT-120002820>.

SIADAT, S. A.; MOOSAVI, A.; SHARAFIZADEH, M. Effects of seed priming on antioxidant activity and germination characteristics of maize seeds under different ageing treatment. **Research Journal of Seed Science**, v. 5, p. 51-62, 2012. DOI: 10.3923/rjss.2012.51.62

SILVA, J. de S. e; NOGUEIRA, R. M.; ROBERTO, C. D. **Tecnologias de secagem e armazenagem para a agricultura familiar**. 1 ed. Brasília: LTDA, 2005.

SILVA, W. P. da; GALVÃO, I. B.; SILVA, C. M. D. P. S. E., AIRES, J. E. D. F.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. D. Empirical model for describing continuous and intermittent drying kinetics of apple pieces. **Heat and Mass Transfer**, 2019. DOI: 10.1007/s00231-019-02785-w.

SILVA, W. P. da; RODRIGUES, A. F.; SILVA, C. M. D. P. S. e; GOMES, J. P. Numerical Approach to Describe Continuous and Intermittent Drying Including the Tempering Period: Kinetics and Spatial Distribution of Moisture. **Drying Technology**, v. 35, n. 3, p. 272-280, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1172316>.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SPIGNO, G.; TRAMELLI, L.; FAVERI, D. M. D. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 1, p. 200-208, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.021>

STOOKEY, L. L. Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron. **Analytical Chemistry**, v. 42, p. 779-781, 1970. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60289a016>

STRATTON, J. A.; MORSE, P. M.; CHU, L. J.; HUTNER, R. A. **Elliptic cylinder and spheroidal wave functions**: including tables of separation constants and coefficients. 1 ed. Chapman & Hall, 1941.

SULTANA, B.; ANWAR, F.; ASHRAF, M. Effect of Extraction Solvent/Technique on the Antioxidant Activity of Selected Medicinal Plant Extracts. **Molecules**, v. 14, n. 6, p. 2167-2180, 2009. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules14062167>

SZADZINSKA, J.; MIERZWA, D.; PAWLOWSKI, A.; MUSIELAK, G.; PASHMINEHAZAR, R.; KHARAGHANI, A. Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot. **Drying Technology**, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1624565>.

TAKOUGNADI, E.; BOROZI, T. T.; AZOUMA, O. Y. Development of an intermittent drying process of onion. **Cogent Food & Agriculture**, v. 4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/23311932.2017.1422225>.

TAKOUGNADI, E.; BOROZI, T. T.; AZOUMA, O. Y. Effects of drying conditions on energy consumption and the nutritional and organoleptic quality of dried bananas. **Journal of Food Engineering**, v. 268, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109747>.

TALEB, A. AHMAD, K. A.; IHSAN, A. U.; QU, J.; LIN, N.; HEZAM, K.; KOJU, N.; HUI, L.; QILONG, D. Antioxidant effects and mechanism of silymarin in oxidative stress induced cardiovascular diseases. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 102, p. 689-698, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.03.140>.

TAPIA-HERNÁNDEZ, J. A.; RODRÍGUEZ-FELIX, F.; JUÁREZ-ONOFRE, J. E.; RUIZ-CRUZ, S.; ROBLES-GARCÍA, M. A.; BORBOA-FLORES, J.; WONG-CORRAL, F. J.; CINCO-MOROYOQUI, F. J.; CASTRO-ENRÍQUEZ, D. D.; DEL-TORO-SÁNCHEZ, C. L. Zein-polysaccharide nanoparticles as matrices for antioxidant compounds: A strategy for prevention of chronic degenerative diseases. **Food Research International**, v. 111, p. 451-471, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.036>.

TONIN, L. T. D.; OLIVEIRA, T. F. V. D.; MARCO, I. G. D.; PALIOTO, G. F.; DÜSMAN, E. Bioactive compounds and antioxidant, antimicrobial and cytotoxic activities of extract of *Curcuma longa*. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11694-021-00950-6>

TORRES-LEÓN, C.; ROJAS, R.; SERNA-COCK, L.; BELMARES-CERDA, R.; AGUILAR, C. N. Extraction of antioxidants from mango seed kernel: Optimization assisted by microwave. **Food and Bioproducts Processing**, v. 105, p. 188-196, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.07.005>

TURECK, C.; LOCATELI, G.; CORRÊA, V. G.; KOEHNLEIN, E. A. Evaluation of the Brazilian population's intake of antioxidant nutrients and their relation with the nutritional status. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v.20, n.1, p. 30-42, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5497201700010003>.

TURKMEN, N.; SARI, F.; POYRAZOGLU, E. S.; VELIOGLU, Y. S. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey. **Food Chemistry**, v. 95, p. 653-657, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.004>

USDA – United States Department of Agriculture. **Brazil**. 2019b. Disponível em: <<https://www.ers.usda.gov/topics/international-markets-us-trade/countries-regions/brazil/>>. Acesso em: 28 ago. 2019.

USDA – United States Department of Agriculture. **Brazil's Corn Industry and the Effect on the Seasonal Pattern of U.S. Corn Exports**. 2016. Disponível em: <https://www.ers.usda.gov/webdocs/outlooks/35806/59643_aes93.pdf?v=777>. Acesso em: 18 jan. 2021.

USDA – United States Department of Agriculture. **Brazil: Grain and Feed Update**. 2021. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/brazil-grain-and-feed-update-17>>. Acesso em: 22 abr. 2021.

USDA – United States Department of Agriculture. **Corn Production Forecast Grows on Expanded Safrinha Area and Good Weather Conditions**. 2019a.

Disponível em:

<https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Grain%20and%20Feed%20Annual_Brasilia_Brazil_4-8-2019.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2019.

VCALC. **Ellipsoid**. 2020.

VEGA, A.; URIBE, E.; LEMUS, R.; MIRANDA, M. Hot-air drying characteristics of *Aloe vera* (*Aloe barbadensis* Miller) and influence of temperature on kinetic parameters. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, n. 10, p. 1698-1707, 2007. DOI: 10.1016/j.lwt.2007.01.001.

VERMA, R. C. Mechanical and thermal properties of maize. **Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 500-505, 2000.

VIJAYALAXMI, S.; JAYALAKSHMI, S. K.; SREERAMULU, K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 2761-2769, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1295-9>

WANG, L.; WELLER, C. L.; SCHLEGEL, V. L.; CARR, T. P.; CUPPETT, S. L. Supercritical CO₂ extraction of lipids from grain sorghum dried distillers grains with solubles. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1373-1382, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.055>

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, Londres, v. 14, n. 1, v. 269-287, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(91\)90018-N](https://doi.org/10.1016/0260-8774(91)90018-N).

WEI, S.; WANG, Z.; XIE, W.; WANG, F.; CHEN, P.; YANG, D. A heat and mass transfer model based on multi-component heterogeneity for corn kernel tempering drying: Development and application. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 171, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2020.105335>.

WEINBERG, Z. G.; YAN, Y.; CHEN, Y.; FINKELMAN, S.; ASHBELL, G.; NAVARRO, S. The effect of moisture level on high-moisture maize (*Zea mays* L.)

under hermetic storage conditions – *in vitro* studies. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, p. 136-144, 2008. DOI: 10.1016/j.jspr.2007.08.006.

WHITAKER, S. Heat and mass transfer in granular porous media. **Advances in Drying**. Nova York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

XIE, Y.; ZHANG, Y.; XIE, Y.; LI, X.; LIU, Y.; GAO, Z. Radio frequency treatment accelerates drying rates and improves vigor of corn seeds. **Food Chemistry**, v. 319, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126597>

XU, D. P.; LI, Y.; MENG, X.; ZHOU, T.; ZHOU, Y.; ZHENG, J.; ZHANG, J. J.; LI, H, B. Natural Antioxidants in Foods and Medicinal Plants: Extraction, Assessment and Resources. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 96, 2017. DOI: 10.3390/ijms18010096.

XU, J. G.; HU, Q. P.; WANG, X. D.; LUO, J. Y.; LIU, Y.; TIAN, C. R. Changes in the Main Nutrients, Phytochemicals, and Antioxidant Activity in Yellow Corn Grain during Maturation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 5751-5756, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf100364k>.

YANG, Z.; ZHAI, W. Identification and antioxidant activity of anthocyanins extracted from the seed and cob of purple corn (*Zea mays* L.). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 169-176, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.08.012>

YANG, Z.; ZHU, E.; ZHU, Z.; WANG, J.; LI, S. A comparative study on intermittent heat pump drying process of Chinese cabbage (*Brassica campestris* L. ssp) seeds. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 381-388, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.02.006>.

YU, F.; YANG, Z.; TAO, Z.; YANG, Z. Optimization of pea seed intermittent drying assisted with ultrasound technology. **International Journal of Food Engineering**, 2020. DOI: 10.1515/ijfe-2019-0225.

ZHANG, C.; LIN, N.; CHAI, X.; LI, Z.; BARNES, D. G. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography. **Food Chemistry**, 183, 15, 169-172, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.048>

ZHANG, Q.; LITCHFIELD, J. B. An optimization of intermittent corn drying in a laboratory scale thin layer dryer. **Drying Technology**, v. 9, n. 2, p. 383-395, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373939108916672>.

ZHOU, K.; YU, L. Effects of extraction solvent on wheat bran antioxidant activity estimation. **LWT – Food Science and Technology**, v. 37, p. 717-721, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.02.008>

ZILIC, S.; SERPEN, A.; AKILLIOGLU, G.; GOKMEN, V.; VANCETOVIC, J. Phenolic Compounds, Carotenoids, Anthocyanins, and Antioxidant Capacity of Colored Maize (*Zea mays* L.) Kernels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 1224-1231, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf204367z>.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture Diffusivity Data Compilation in Foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373939608917205>

**APÊNDICE A – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO
TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 40°C**

| tempo (min) | Teor de umidade médio (b.s.) (baixo teor de umidade inicial) | Teor de umidade médio (b.s.) (alto teor de umidade inicial) |
|------------------------|---|--|
| 0 | 0,09068 | 0,2476 |
| 5 | 0,08988 | 0,2449 |
| 10 | 0,08847 | 0,2407 |
| 15 | 0,08765 | 0,2360 |
| 20 | 0,08665 | 0,2317 |
| 25 | 0,08635 | 0,2278 |
| 30 | 0,08577 | 0,2238 |
| 35 | 0,08557 | 0,2201 |
| 40 | 0,08526 | 0,2158 |
| 45 | 0,08517 | 0,2124 |
| 50 | 0,08506 | 0,2083 |
| 55 | 0,08463 | 0,2040 |
| 60 | 0,08432 | 0,2010 |
| 65 | 0,08391 | 0,1970 |
| 70 | 0,08381 | 0,1937 |
| 75 | 0,08329 | 0,1903 |
| 80 | 0,08308 | 0,1871 |
| 85 | 0,08280 | 0,1838 |
| 90 | 0,08268 | 0,1809 |

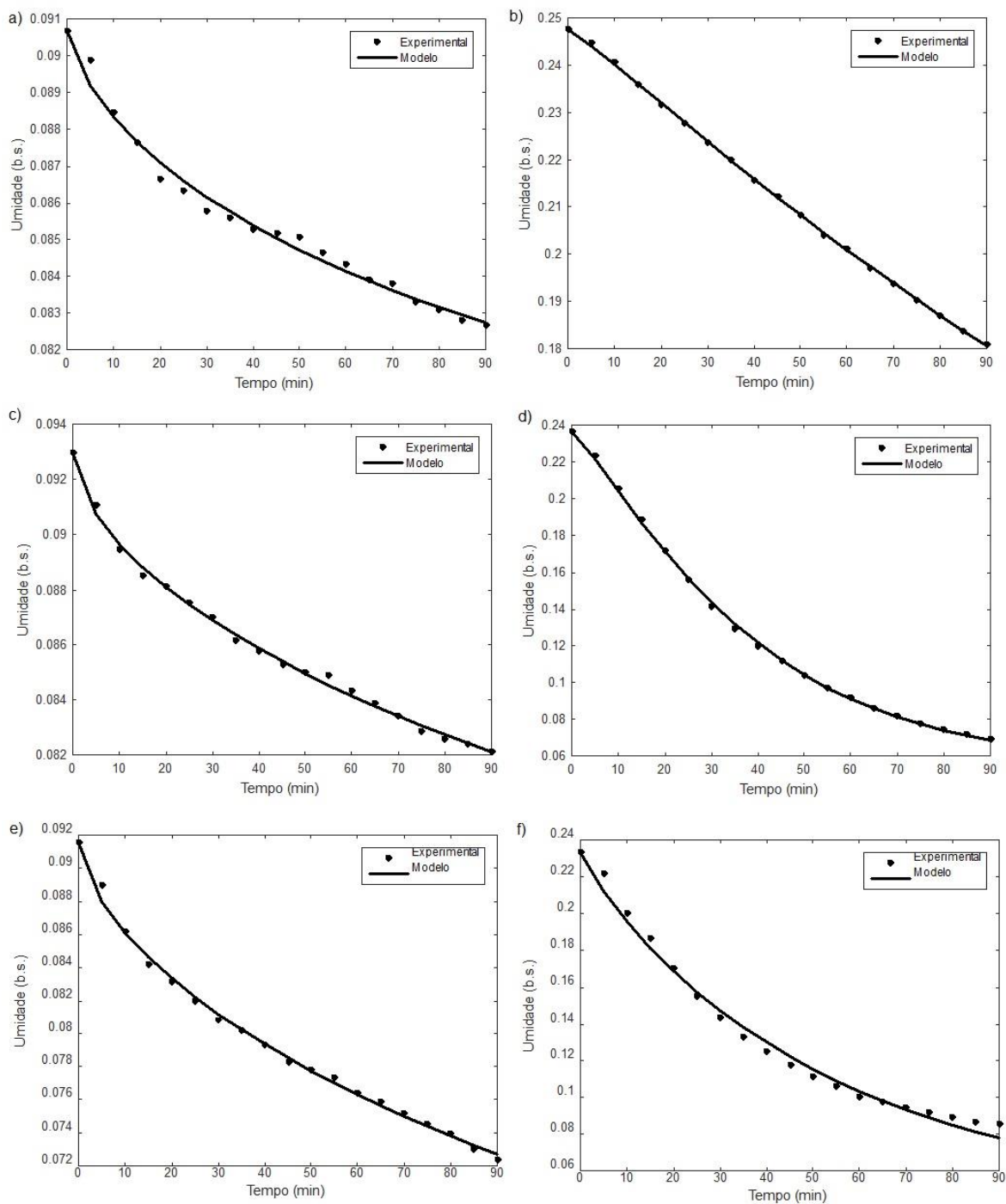
**APÊNDICE B – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO
TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 55°C**

| tempo (min) | Teor de umidade médio (b.s.) (baixo teor de umidade inicial) | Teor de umidade médio (b.s.) (alto teor de umidade inicial) |
|------------------------|---|--|
| 0 | 0,09297 | 0,2365 |
| 5 | 0,09110 | 0,2235 |
| 10 | 0,08945 | 0,2056 |
| 15 | 0,08854 | 0,1890 |
| 20 | 0,08813 | 0,1718 |
| 25 | 0,08755 | 0,1564 |
| 30 | 0,08697 | 0,1416 |
| 35 | 0,08616 | 0,1291 |
| 40 | 0,08575 | 0,1197 |
| 45 | 0,08528 | 0,1119 |
| 50 | 0,08500 | 0,1040 |
| 55 | 0,08489 | 0,0970 |
| 60 | 0,08434 | 0,0918 |
| 65 | 0,08386 | 0,0860 |
| 70 | 0,08342 | 0,0819 |
| 75 | 0,08284 | 0,0774 |
| 80 | 0,08259 | 0,0745 |
| 85 | 0,08241 | 0,0719 |
| 90 | 0,08211 | 0,0694 |

**APÊNDICE C – DADOS DE TEOR DE UMIDADE MÉDIO AO LONGO DO
TEMPO PARA TEMPERATURA DE SECAGEM DE 70°C**

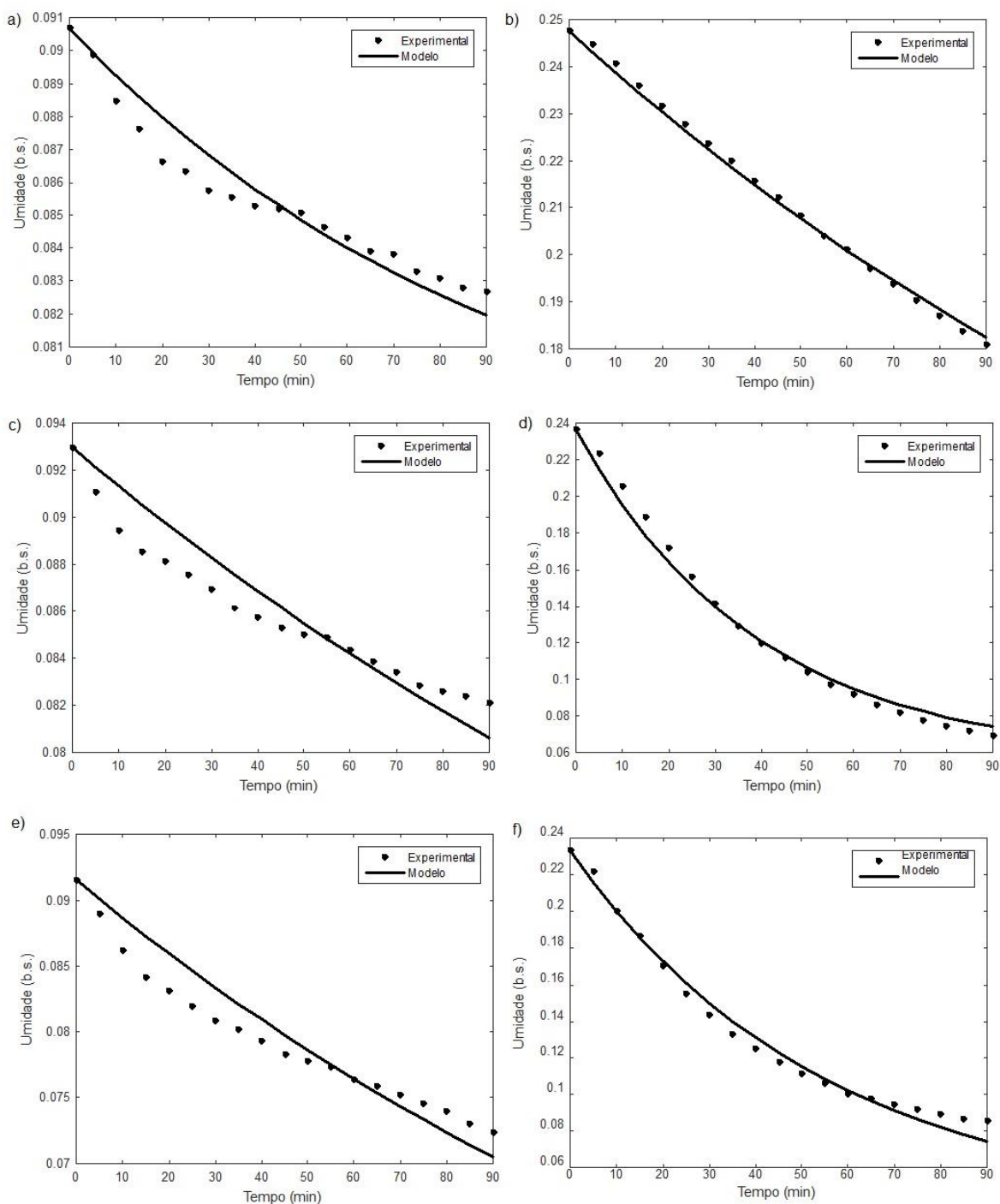
| tempo (min) | Teor de umidade médio (b.s.) (baixo teor de umidade inicial) | Teor de umidade médio (b.s.) (alto teor de umidade inicial) |
|------------------------|---|--|
| 0 | 0,09155 | 0,2333 |
| 5 | 0,08897 | 0,2221 |
| 10 | 0,08620 | 0,2004 |
| 15 | 0,08419 | 0,1866 |
| 20 | 0,08317 | 0,1706 |
| 25 | 0,08199 | 0,1554 |
| 30 | 0,08084 | 0,1438 |
| 35 | 0,08020 | 0,1329 |
| 40 | 0,07931 | 0,1246 |
| 45 | 0,07827 | 0,1173 |
| 50 | 0,07777 | 0,1112 |
| 55 | 0,07731 | 0,1061 |
| 60 | 0,07640 | 0,0999 |
| 65 | 0,07587 | 0,0976 |
| 70 | 0,07521 | 0,0945 |
| 75 | 0,07455 | 0,0917 |
| 80 | 0,07394 | 0,0890 |
| 85 | 0,07300 | 0,0863 |
| 90 | 0,07240 | 0,0853 |

APÊNDICE D – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE PAGE.



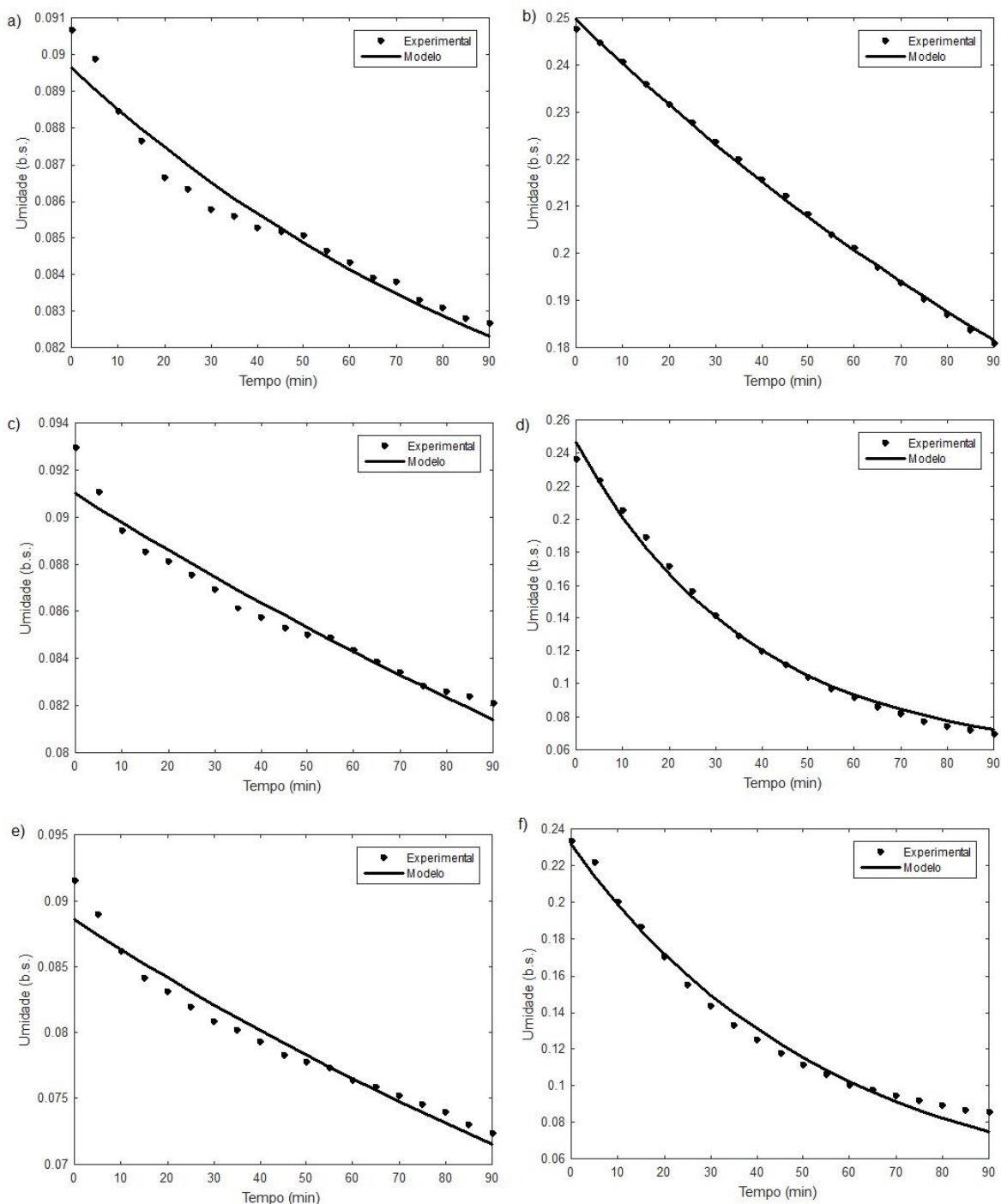
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE E – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE NEWTON.



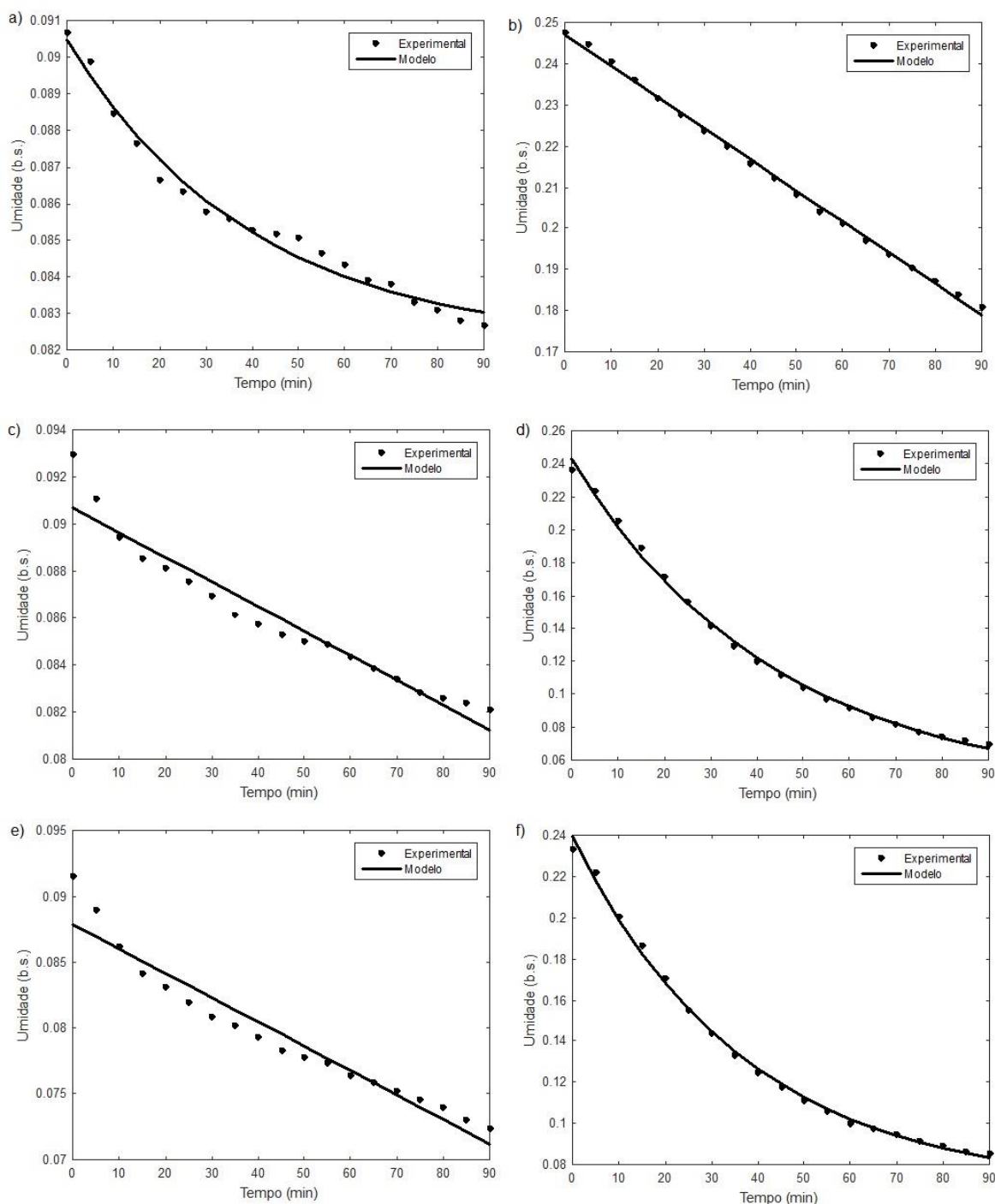
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE F – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE HENDERSON E PABIS.



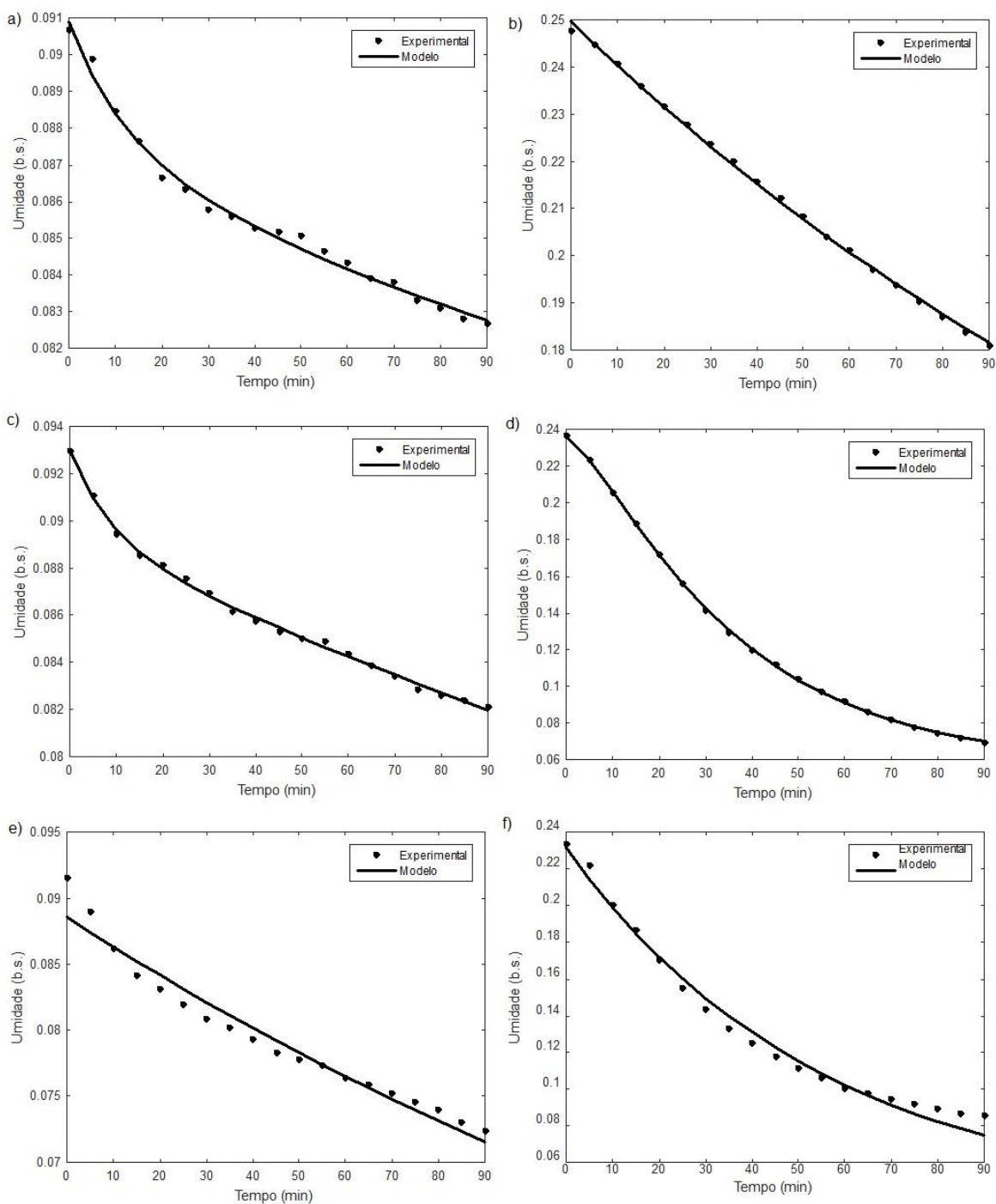
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE G – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO LOGARÍTMICO.



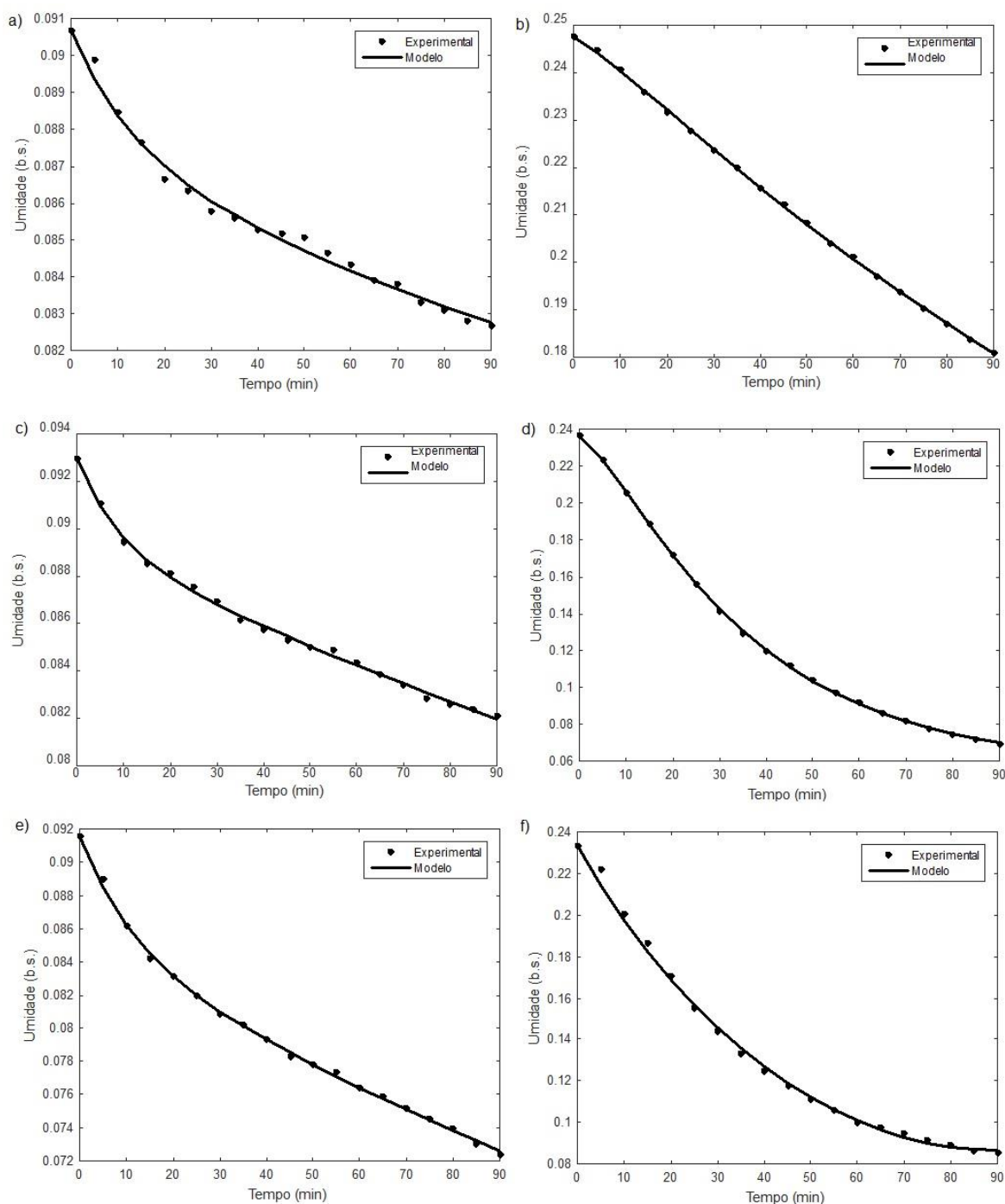
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE H – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DOIS TERMOS.



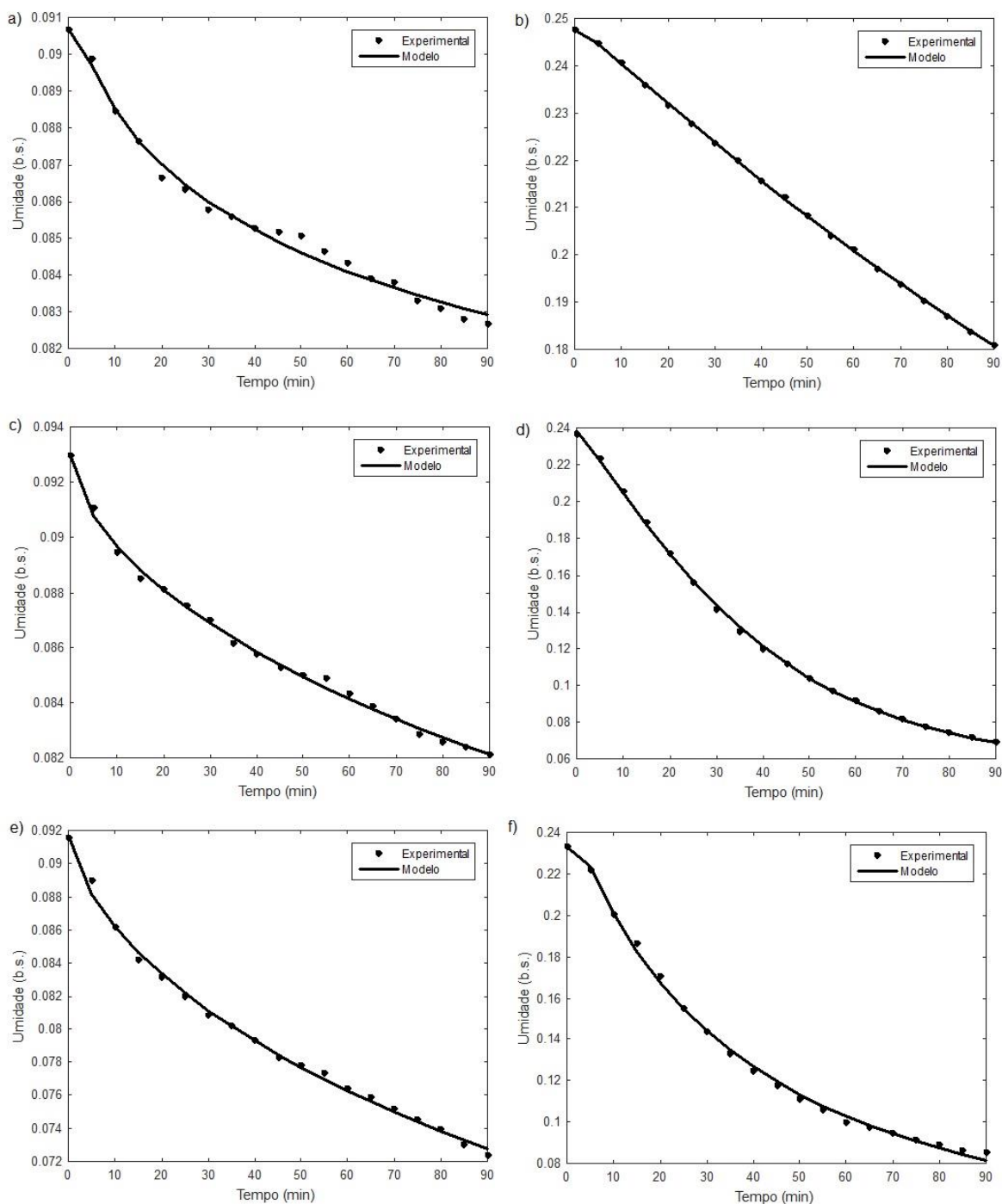
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE I– OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO APROXIMAÇÃO DA DIFUSÃO.



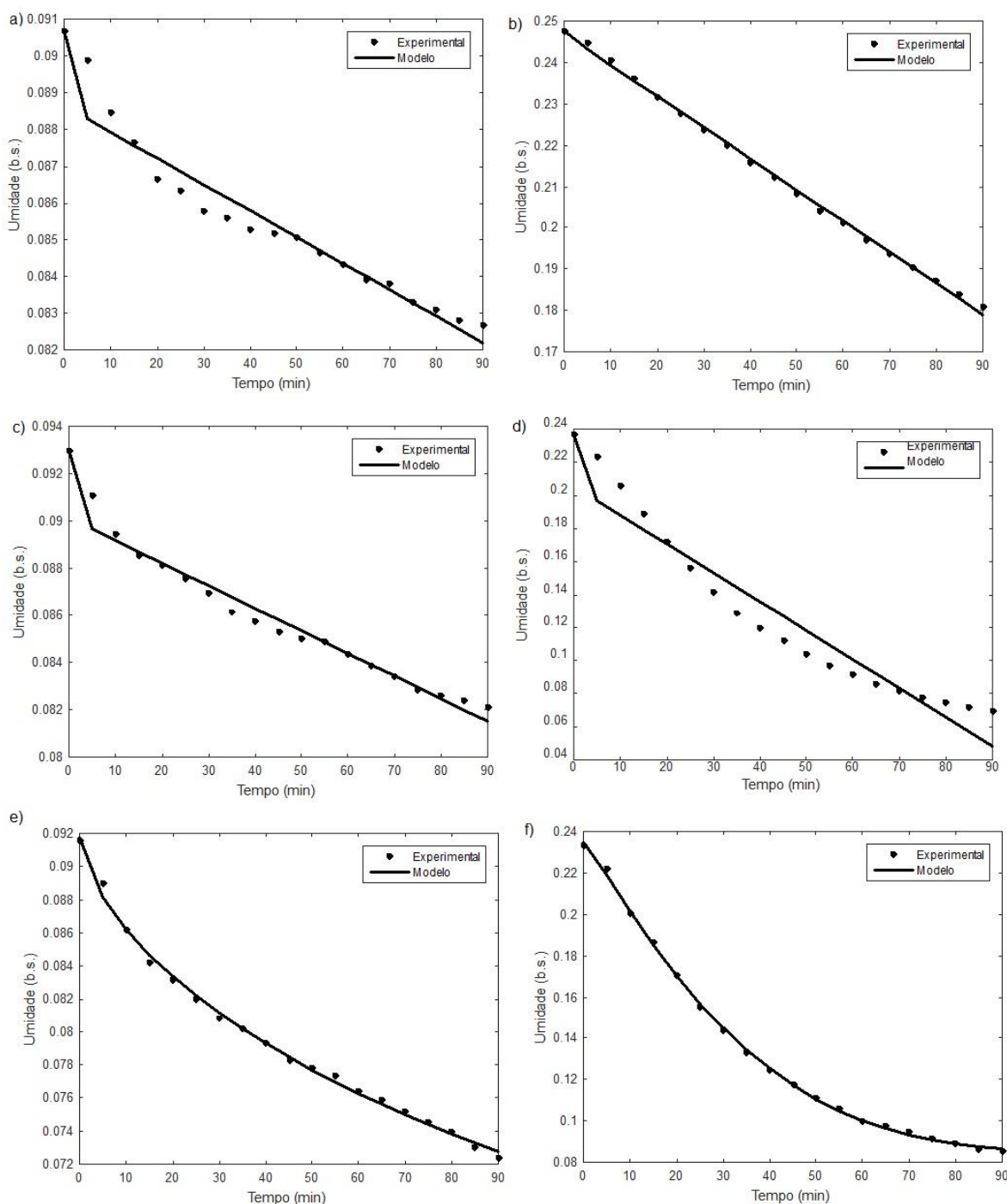
(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE J – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE HII, LAW E CLOCK.



(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial

APÊNDICE K – OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS A PARTIR DO MODELO DE MIDILLI.



(a) Secagem convencional à 40°C e baixa umidade inicial; (b) Secagem convencional à 40°C e alta umidade inicial; (c) Secagem convencional à 55°C e baixa umidade inicial; (d) Secagem convencional à 55°C e alta umidade inicial; (e) Secagem convencional à 70°C e baixa umidade inicial; (f) Secagem convencional à 70°C e alta umidade inicial