

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA**

**TESE**

**Isotermas de sorção e cinética de secagem dos grãos de pimenta bode**  
**(*Capsicum chinense* L. Jacquin)**

**RENATO SOUZA RODOVALHO**

**2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA**

**ISOTERMAS DE SORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS**  
**DE PIMENTA BODE (*Capsicum chinense* L. Jacquin)**

**RENATO SOUZA RODOVALHO**

*Sob a orientação da professora*

**Claudia Antonia Vieira Rossetto**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no curso de Pós-Graduação em Fitotecnia, Área de concentração em Produção Vegetal.

Seropédica, RJ

Junho de 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA**

**RENATO SOUZA RODOVALHO**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Fitotecnia, área de concentração em Produção Vegetal.

TESE APROVADA EM \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Ivano Alessandro Devilla (Dr.) UEG

---

Oswaldo Resende (Dr.) IF Goiano

---

Juliana Lobo Paes (Dra.) UFRRJ

---

João Vicente de Figueiredo Latorraca (Dr.) UFRRJ

---

Claudia Antonia Vieira Rossetto (Dra.) UFRRJ  
(Orientadora)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos concedidas.

À minha amada esposa Nádia, pelo apoio, orações, incentivo, carinho e compreensão.

Aos meus pais José e Norys, pela compreensão e orações.

À minha irmã Márcia, pela amizade, exemplo e orações.

À professora Claudia, pela orientação.

Aos colegas do Instituto Federal Goiano Câmpus Ceres, pelo apoio e incentivo.

Aos bolsistas Hellismar e Sneider, pelo apoio.

Aos amigos e colegas de Pós-graduação em Fitotecnia do curso Dinter, Aurelio, Hipólito, Celso, Socorro, Sebastião, Sebastião Nunes, Rodrigo e Bruno, pela amizade e apoio.

Aos amigos e colegas de Pós-graduação em Fitotecnia, Luís, Milena e Ludmila, pela e amizade e apoio.

Ao prof. Pedro e as secretárias Tatiane e Eliane, pelo suporte e apoio.

Aos professores da Pós-Graduação em Fitotecnia, pelos ensinamentos.

Aos membros da banca de defesa.

E a todos que contribuíram para o desempenho deste trabalho.

## RESUMO

RODOVALHO, Renato Souza. **Isotermas de sorção e cinética de secagem dos grãos de pimenta bode (*Capsicum chinense* L. Jacquin)**. 2014. 85 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia). Instituto de Agronomia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

Os grãos de pimenta são considerados como subprodutos na indústria de alimentos, podendo ser empregados como suplemento alimentar e para extração de óleo. Estes também são explorados pela indústria de cosméticos e de fármacos devido as suas propriedades medicinais. A secagem dos grãos é uma etapa fundamental na fase de pré-processamento que permite a redução de água em seu interior e possibilita o armazenamento do grão por maior período evitando maiores perdas da qualidade física, química e nutricional. Neste trabalho objetivou-se determinar as isotermas de adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 10,54 e 97,27%, bem como avaliar a cinética de secagem nas mesmas condições de temperaturas das isotermas e determinar suas propriedades termodinâmicas. Os experimentos de adsorção e dessorção foram realizados com os grãos empregando o método estático gravimétrico com a utilização de soluções salinas saturadas. A massa das amostras foi determinada diariamente até atingir massa constante. Na avaliação da cinética de secagem, foram utilizadas estufas de ventilação forçada onde as camadas delgadas de grãos foram submetidas ao ar de secagem e pesadas periodicamente até atingir o equilíbrio higroscópico. Vários modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais de adsorção e de dessorção, sendo realizado por análise de regressão não linear e selecionados com base em parâmetros estatísticos. A igualdade dos parâmetros dos modelos das isotermas para as temperaturas estudadas foi realizada pela técnica de identidade dos modelos. Foram determinados o calor isostérico, o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas da cinética de secagem. Assim, pelos resultados obtidos foi possível concluir que o modelo de Peleg foi recomendado para descrever a adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode para toda faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C); o calor isostérico integral de dessorção é maior que o calor isostérico integral de adsorção e reduz com o aumento do teor de água nos grãos; Cavalcanti Mata foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem dos grãos de pimenta bode; o aumento da temperatura do ar de secagem possibilita o aumento da difusividade de água nos grãos ( $2,67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2,89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para 30, 35 e 40 °C), que proporciona a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e mantém entropia negativa.

**Palavras-chave:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, equilíbrio higroscópico, calor isostérico modelagem matemática, difusão líquida.

## ABSTRACT

RODOVALHO, Renato Souza. **Sorption isotherm and drying kinetics of Bode pepper grains (*Capsicum chinense* L. Jacquin)**. 2014. 85 p. Thesis (Doctor Science in Plant Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

The grains of bode pepper are considered by-products of food industry. They can be used as food supplements and for oil extraction. They are also exploited by the cosmetics and pharmaceuticals industries due to their medicinal properties. In the phase previous to processing, the drying of grains is a fundamental stage, facilitating the reduction of water internally and allowing for the storage of the grains for a longer period of time, avoiding major losses of physical, chemical and nutritional qualities. This research had objectives to determine the isotherms of adsorption and desorption of the bode pepper grains at air temperatures 30, 35 and 40 °C and equilibrium relative humidity between 10.54 and 97.27%, and determinate drying kinetics under the same conditions of temperatures of the isotherms and to evaluate its thermodynamic properties. The adsorption and desorption experiments were carried out with grain, performing through the static gravimetric method, using saturated saline solution. The mass of the samples were daily measured, until they reached a constant mass. In the kinetic evaluation of the drying process, forced air ventilation oven were used, in which the thin layers of grains were exposed and weighed periodically, until they reached a equilibrium moisture content. Several mathematical models were adjusted to the experimental data of adsorption and desorption through non linear type of regression analysis and the selection of models were considered the statistical parameters. The equality of model parameters of the isotherms for the temperatures studied was performed by identity models. From the best selected models were determined the integral isosteric heat, the effective diffusion coefficient and the thermodynamic properties of the drying kinetics. It was conclude that Peleg's model was recommended to describe the adsorption and desorption of bode pepper grain used for all temperature range studied (30, 35 and 40 ° C); Integral isosteric heat of desorption is higher than the isosteric heat of adsorption and reduces with the increase of moisture content in the grains; Cavalcanti Mata was the best model to represent the drying kinetics of bode pepper grains; increasing the temperature of the drying air enables the increase the diffusivity of water in the grains ( $2.67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2.89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3.33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  for 30, 35 and 40 °C), which provides reduction the enthalpy, increased Gibbs free energy and entropy remains negative.

**Keywords:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, equilibrium moisture content, isosteric heat, mathematical modeling, liquid diffusion.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Modelos de ajuste aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio para grãos em diferentes condições de temperatura e umidade relativa de equilíbrio do ar. .... 32
- Tabela 2.** Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico ( $X_e$ ) dos grãos de pimenta bode pelo processo de adsorção nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa do ar (UR) entre 10,54 e 97,27%. .... 34
- Tabela 3.** Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico ( $X_e$ ) dos grãos de pimenta bode pelo processo de dessorção nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa do ar entre 10,54 e 97,27%. .... 35
- Tabela 4.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção que possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C). .... 36
- Tabela 5.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção que não possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C). .... 37
- Tabela 6.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode por dessorção que possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C). .... 38
- Tabela 7.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por dessorção que não possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C). .... 40
- Tabela 8.** Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ), valores do teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) a 5% de intervalo de confiança e graus de liberdade ( $\nu$ ) para diversas temperaturas no processo de adsorção. .... 42
- Tabela 9.** Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ), valores do teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) a 5% de intervalo de confiança e graus de liberdade ( $\nu$ ) para diversas temperaturas no processo de dessorção. .... 42
- Tabela 10.** Parâmetros do modelo completo ( $\Omega$ ), dos modelos com restrição ( $w_i$ ) e a soma dos quadrados residuais (SQR) para o modelo de Peleg no processo de adsorção. .... 43
- Tabela 11.** Parâmetros do modelo completo ( $\Omega$ ), dos modelos com restrição ( $w_i$ ) e a soma dos quadrados residuais (SQR) para o modelo de Peleg no processo de dessorção. .... 44

<b>Tabela 12.</b> Erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) do modelo de Peleg ajustado aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção e dessorção para a faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C).....	44
<b>Tabela 13.</b> Ajuste da equação do calor isostérico integral de sorção ( $Q_{st}$ ) aos processos de adsorção (Ad.) e dessorção (De.) para grãos de pimenta bode.....	47
<b>Tabela 14.</b> Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água para grãos submetidos à secagem .....	58
<b>Tabela 15.</b> Valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem dos grãos de pimenta bode, obtidos nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C. ....	63
<b>Tabela 16.</b> Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem dos grãos de pimenta bode (30, 35 e 40 °C).....	65
<b>Tabela 17.</b> Modelos ajustados aos dados experimentais da secagem dos grãos de pimenta bode para as temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C.....	67
<b>Tabela 18.</b> Eixos ortogonais (A, B e C), volume ( $V_g$ ), esfericidade ( $E_s$ ), circularidade (C), diâmetro geométrico ( $D_g$ ) e área superficial (S) dos grãos de pimenta bode a 31,24% b.s. ....	67
<b>Tabela 19.</b> Modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) e temperaturas absolutas do ar de secagem ( $T_a$ ) (303,15; 308,15 e 313,15 K).....	68
<b>Tabela 20.</b> Propriedades termodinâmicas, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C.....	69



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Isoterma de adsorção estimada ( $E_s$ ) pelo modelo de Peleg (a); e isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Peleg (b), ajustados aos dados experimentais ( $E_x$ ) do teor de água dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%)..... 41
- Figura 2.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Peleg para as isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%)..... 44
- Figura 3.** Isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) estimadas ( $E_s$ ) pelo modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais ( $E_x$ ) para a faixa de temperatura (30, 35 e 40 °C)..... 45
- Figura 4.** Histerese estimada pelo modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais do teor de água ( $X_e$ ) dos grãos de pimenta bode nas temperaturas de 30 (a), 35 (b), 40 (c) e 30 a 40 °C (d) e umidade relativa de equilíbrio do ar (URE) entre 10,54 e 97,27%..... 46
- Figura 5.** Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de adsorção e dessorção ( $Q_{st}$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ) dos grãos de pimenta bode. .... 47
- Figura 6.** Dados experimentais da secagem em três níveis de temperatura do ar (30, 35 e 40 °C) (a); e taxa de remoção de água ( $\text{kg} (\text{kg h})^{-1}$ ) dos grãos de pimenta bode submetidos à cinética de secagem (b). ..... 61
- Figura 7.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Cavalcanti Mata para os grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de secagem de 30 (a), 35 (b) e 40 °C (c). ..... 64
- Figura 8.** Relação dos valores do coeficiente “k” obtidos pelo modelo de Cavalcanti Mata com a temperatura do ar de secagem. \* Valores do coeficiente “k” significativos a 5% pelo teste F. .... 66
- Figura 9.** Valores estimados e observados da razão do teor de água pelos modelos de Cavalcanti Mata para secagem dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas..... 66
- Figura 10.** Curvas de secagem estimadas ( $E_s$ ) pelo modelo de Cavalcanti Mata e os dados experimentais ( $E_x$ ) dos grãos de pimenta bode nas diferentes temperaturas do ar (30, 35 e 40 °C). ..... 67
- Figura 11.** Valores do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) obtidos para secagem dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C (a); e representação do modelo de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura absoluta do ar de secagem ( $T_a$ ) para os grãos de pimenta bode (b). \* Valores de  $D_{ef}$  significativos a 5 % pelo teste F. .... 68

## LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

*	significativo a 5% pelo teste t;
$\Omega$	modelo completo;
$\nu$	graus de liberdade do teste de qui-quadrado;
$\chi^2$	qui-quadrado;
$\Delta h_{st}$	calor isostérico líquido de sorção, $\text{kJ kg}^{-1}$ ;
$\Delta H$	entalpia, $\text{J mol}^{-1}$ ;
$\Delta S$	entropia, $\text{J mol}^{-1}$ ;
$\Delta G$	energia livre de Gibbs, $\text{J mol}^{-1}$ ;
a	parâmetro dos modelos;
$a_1, a_2, a_3$	parâmetros de Peleg para o teste de identidade de modelos;
A	maior eixo do grão, m;
Al	distribuição aleatória dos resíduos;
Ad.	adsorção;
b	parâmetro dos modelos;
$b_1, b_2, b_3$	parâmetros de Peleg para o teste de identidade de modelos;
b.s.	base seca;
b.u.	base úmida;
B	eixo intermediário do grão, m;
BOD	biochemical oxygen demand (demanda bioquímica de oxigênio);
c	parâmetro dos modelos;
$c_1, c_2, c_3$	parâmetros de Peleg para o teste de identidade de modelos;
C	menor eixo do grão;
$\text{CaCl}_2$	cloreto de cálcio;
d	parâmetro dos modelos;
$d_1, d_2, d_3$	parâmetros de Peleg para o teste de identidade de modelos;
D	variável Dummy;
Dist.	distribuição dos resíduos;
$D_0$	fator pré-exponencial, $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ;;
De.	dessorção;

## LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

$D_{ef}$	coeficiente de difusão efetivo, $m^2s^{-1}$ ;
E	constante do modelo;
$E_a$	energia de ativao, $J mol^{-1}$ ;
GLR	grau de liberdade;
h	hora;
$h_p$	constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-34} J s^{-1}$ ;
$H_0$	hipótese de que os coeficientes são iguais;
$H_a$	hipótese de que existe pelo menos uma desigualdade entre os parâmetros;
i	grupo do teste de identidade de modelos;
j	grupo do teste de identidade de modelos.
K	coeficiente de secagem;
$K_2SO_4$	sulfato de potássio;
$k_b$	constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ ;
KCl	cloreto de potássio;
$L'$	calor latente de vaporizao da água livre;
LiCl	cloreto de lítio;
m	parâmetro do modelo;
$Mg(NO_3)_2$	nitrato de magnésio;
n	número de casos;
ns	não significativo;
NaCl	cloreto de sódio;
NaI	iodeto de sódio;
$NaNO_3$	nitrato de sódio;
P	erro médio relativo, %;
$p_\Omega$	número de parâmetros estimados em $\Omega$ ;
$p_w$	número de parâmetros estimados em w.
$Q_{st}$	calor isostérico integral de soro, $kJ kg^{-1}$ ;
R	constante universal dos gases, $8,314 J mol^{-1}K^{-1}$ ;
$R^2$	coeficiente de determinao;

## LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS

RX	razão do teor de gua;
SE	erro médio estimado;
SQR	somatório dos quadrados residuais;
SQR <sub>Ω</sub>	somatório dos quadrados residuais do modelo completo;
SQR <sub>w<sub>i</sub></sub>	somatório dos quadrados residuais do espaço paramétrico restrito;
t	tempo, h;
T	temperatura, °C;
T <sub>a</sub>	temperatura absoluta, K;
Te	distribuio dos resíduos tendenciosa;
TRA	taxa de remoo de água, kg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ;
UR	umidade relativa do ar, %;
URE	umidade relativa ar de equilíbrio, %;
V <sub>g</sub>	volume do grão, m <sup>3</sup> ;
w	modelos com restrioes;
X <sub>e</sub>	teor de água de equilíbrio, % b.s.;
X <sub>i</sub>	teor de água inicial do grão, % b.s.;
Y	valor experimental;
Y <sub>ij</sub>	valor observado na j-enésima unidade experimental do i-ésimo grupo;
Ŷ ŷ	valor estimado do modelo;

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>14</b>
1.1 Espécie.....	14
1.1.1 Considerações sobre os grãos de pimenta .....	15
1.2 A secagem.....	15
1.3 Métodos de secagem .....	17
1.4 Modelagem matemática .....	17
1.5 Referências bibliográficas .....	21
<b>2 CAPÍTULO I: ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS GRÃOS DE PIMENTA BODE.....</b>	<b>25</b>
2.1 Resumo.....	26
2.2 Abstract.....	27
2.3 Introdução.....	28
2.4 Material e métodos.....	30
2.4.1 Preparo das amostras.....	30
2.4.2 Preparo das soluções salinas saturadas.....	30
2.4.3 Determinação do teor de água em adsorção e dessorção .....	30
2.4.4 Procedimento estatístico .....	31
2.4.5 Teste de hipótese de igualdade dos modelos .....	32
2.4.6 Cálculo do calor isostérico integral de sorção .....	33
2.5 Resultados e discussão .....	34
2.5.1 Isotermas de adsorção e dessorção.....	34
2.5.2 Teste de hipótese de igualdade dos modelos .....	41
2.5.3 Histerese .....	45
2.5.4 Calor isostérico integral de sorção .....	46
2.6 Conclusão .....	48
2.7 Referências Bibliográficas.....	49
<b>3 CAPÍTULO II: CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS DE PIMENTA BODE ....</b>	<b>52</b>
3.1 Resumo.....	53
3.2 Abstract.....	54
3.3 Introdução.....	55
3.4 Material e métodos.....	57
3.4.1 Preparo das amostras.....	57
3.4.2 Cinética de secagem .....	57
3.4.3 Procedimento estatístico .....	58
3.4.4 Cálculo do coeficiente de difusão efetivo.....	59
3.4.5 Cálculo das propriedades termodinâmicas .....	60
3.5 Resultados e discussão .....	61
3.6 Conclusão .....	70
3.7 Referências Bibliográficas.....	71
<b>4 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>75</b>

# 1 INTRODUÇÃO GERAL

## 1.1 Espécie

As espécies de pimenta do gênero *Capsicum sp.* pertencem à família *Solanaceae*, tais como, o tomate, a batata, a berinjela, o jiló, o tabaco (PINHEIRO et al., 2012). Entre estas espécies de pimenta, a bode (*Capsicum chinense* L. Jacquin) é a única que tem origem no Brasil, na Floresta Amazônica, sendo considerada como doméstica, ou seja, é cultivada e explorada pelo homem (REIFSCHNEIDER, 2000). Além disto, a principal distinção morfológica da pimenta bode é a presença de uma constrição anelar que fica localizada entre o cálice e o pedúnculo, diferindo da pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*). Segundo Carvalho et al. (2006), esta adaptação propiciou à pimenta bode ser mais resistente as doenças comuns de regiões com clima tropical, do que outras espécies de pimenta.

Os frutos de pimenta possivelmente foram os primeiros aditivos alimentares utilizados pelas antigas civilizações do México e América do Sul, devido ao seu aroma, cor e o realce de sabor nos alimentos (REIFSCHNEIDER, 2000). Na Índia, o consumo dos frutos de pimenta é elevado, representando cerca de 7% da dieta diária da população (RATHORE & SHEKHAVAT, 2008). No México, o consumo é de 8 g dia<sup>-1</sup> (DOMENICO, 2011). E, no Brasil, o consumo é de 0,5 g dia<sup>-1</sup> na forma *in natura* ou processada (DINIZ et al., 2013).

Em geral, o cultivo da pimenta bode ocorre, juntamente, com o de outras espécies: pimenta malagueta, biquinho, cumari e jalapeño (PINHEIRO et al., 2012). Em 2013, a pimenta *Capsicum sp.* obteve uma produção anual acima de 8 mil toneladas de frutos, sendo os estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná os maiores produtores (PROHORT, 2013).

As plantas de pimenta bode são arbustivas, tem ciclo de vida perene, seu sistema radicular é pivotante com elevado número de ramificações, as folhas são esverdeadas e alongadas (CARVALHO & BIANCHETTI, 2008). Além disto, a pimenta bode é uma espécie autógama, o que facilita sua reprodução (CARVALHO & BIANCHETTI, 2008). Suas sementes são de formato oval ou superfície lenticular achatado relativamente lisa, com ausência de púberes ou tomentos, de coloração amarela e estão localizadas na placenta no interior do fruto (IPGRI, 1995). As sementes de pimenta são consideradas um subproduto no processamento dos frutos, nas indústrias de alimentos (WANG et al., 2014) e, como são destinadas a outras propostas que não a semeadura, são denominadas de grãos.

No Brasil, os grãos da pimenta *Capsicum sp.* estão inseridos nos resíduos do segmento de hortaliças que chegam em torno de 27 milhões de toneladas por ano entre a fase de colheita e o processamento (SORA et al., 2011). Recentemente, alguns trabalhos vêm apresentando o potencial dos grãos de pimenta *Capsicum sp.* como suplementação alimentar, extração de óleo, adsorvente de metais pesados e elemento antibacteriano (BRITO-ARGÁEZ, 2009). Os grãos de pimenta *Capsicum sp.* contêm ácidos graxos insaturados (ácido linoléico e ácido oléico) que auxiliam na redução do colesterol de lipoproteína no corpo humano (WANG et al., 2014). Além disto, a capsaicina é digerida no organismo e auxilia no controle de peso (BONTEMPO, 2007), e o óleo é muito apreciado nos seguintes países: China, Itália e Turquia (WANG et al., 2014).

Os cuidados com os grãos de pimenta são fundamentais para minimizar seus danos químicos, físicos e nutricionais durante o pré-processamento, principalmente na fase de secagem (OLIVEIRA et al., 2010).

### 1.1.1 Considerações sobre os grãos de pimenta

A composição química em base seca dos grãos de pimenta *Capsicum sp.* é dado principalmente por carboidratos (45%), fibras (22%), proteínas (12%) e gorduras (17%) que podem haver alterações no seu percentual em função da variabilidade genética (PETER, 2007). Assim, foi observado no trabalho de Brito-Argáez (2009) que os grãos da *Capsicum chinense* apresentaram os valores de 28% para carboidratos, 21% para fibras, 22% de proteínas, 26% de gorduras e 3% de resíduo mineral.

A variação da quantidade dos componentes químicos dos grãos pode definir sua higroscopicidade. Em uma mesma condição de temperatura e umidade relativa do ar, os grãos com maior composição de óleo apresentam o teor de água inferior do que os grãos que possuem maior concentração de proteínas (SILVA et al., 2008a). Este fenômeno ocorre, porque as proteínas possuem sítios hidrofílicos que permitem a ligação da água com a estrutura dos grãos, enquanto os lipídios que constituem o óleo dos grãos são essencialmente hidrofóbicos (CAVALCANTI MATA, 1997).

A capsaicina é uma substância também encontrada nos grãos de pimenta que é responsável pela sensação de pungência (REIFSCHNEIDER, 2000). A sintetização da capsaicina é realizada pela condensação da vanilamina com uma cadeia longa de ácidos graxos proveniente da via dos fenilpropanóides (PETER, 2007). A produção de capsaicina é realizada nas glândulas da placenta e depositada nos grãos (BONTEMPO, 2007). Os grãos da pimenta *Capsicum chinense* podem apresentar em torno de 22 mg g<sup>-1</sup> de capsaicina (BRITO-ARGÁEZ, 2009).

O conhecimento sobre o tamanho e a forma dos grãos é utilizado para o desenvolvimento e adaptação de equipamentos destinados a secagem e armazenagem (RAZAVI et al., 2007). A esfericidade e a circularidade são as propriedades físicas utilizadas como parâmetros para definição sobre a forma do grão, ou seja, quando estes valores estiverem mais próximos da unidade, o grão apresenta a forma geométrica mais próxima de um círculo ou esfera (SILVA & CORRÊA, 2008). Conforme Reifchneider (2000), os grãos de pimenta bode possuem dimensão aparentemente aplanada. A dimensão de seus eixos ortogonais pode obter variações em função do teor de água disponível no grão (RAZAVI et al., 2007).

### 1.2 A secagem

A secagem é um sistema que compreende um conjunto de equipamentos e métodos que consiste na remoção da água livre e solvente contida no grão, para que este possa ser armazenado em longos períodos (ROSSI & ROA, 1980). Esta redução da água no grão permite manter a sua qualidade física, química e nutricional por maior período (SILVA et al., 2008a).

A qualidade física envolve a cor e a textura do tegumento (película externa) do grão, a forma e a massa que agregam o valor comercial (ANDRADE et al., 2010). A qualidade química está relacionada às reações que ocorrem no interior dos grãos quando em meio aquoso a exemplo da desnaturação protéica ao longo do processo de secagem (OLIVEIRA et al., 2010) e a presença de micotoxinas devido a ação de microrganismos (GUTKOSKI et al., 2009). A qualidade nutricional consiste na preservação dos componentes dos grãos essenciais para o consumo animal e humano, assim como carboidratos, lipídeos e proteínas (LUTZ & FREITAS, 2008).

Durante o processo de secagem, a difusão da água se faz no sentido do grão para o ar que o envolve quando a pressão parcial de vapor do ar é menor que a pressão parcial de vapor da água na superfície do grão (CAMPOS et al., 2009). O contrário permite a transferência de

massa de água do ar para o grão e, quando as pressões se igualam, ocorre o equilíbrio higroscópico (SILVA et al., 2008a). Além da temperatura e umidade relativa do ar, a composição química, os mecanismos de proteção e a integridade física dos grãos podem influenciar o teor de água de equilíbrio (MOHARIR & PRAKASH, 1995).

A água contida nos grãos está ligada às estruturas moleculares definidas pela intensidade de forças de atração, basicamente compreende-se a água de quimissorção, água adsorvida, solvente e água livre (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001).

A água de quimissorção é fortemente polarizada por pontes de hidrogênio com as moléculas do grão como carboidratos e proteínas (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001) e geralmente está presente com teores de água abaixo de 5% em base seca (b.s.) (RAHAYU et al., 2005). Esta água tem função estrutural e sua ausência ocorre à deterioração do grão (ROSSI & ROA, 1980).

A água adsorvida ou polimolecular é ligada sobre a camada da água de quimissorção, possui fortes ligações à estrutura dos grãos por forças eletromagnéticas (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). As forças de ligação da água adsorvida são inferiores as forças de ligação da água de quimissorção (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). A água adsorvida está presente nos grãos com teores de água entre 5 e 15% b.s. possibilitando atividades metabólicas reduzidas (RAHAYU et al., 2005).

A água solvente está ligada por pressão osmótica e por capilaridade (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). As forças entre as moléculas de águas e as estruturas do grão são mais fracas e as reações enzimáticas ficam mais acentuadas, por causa do meio aquoso (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). O teor de água no grão fica em torno de 15 e 37% b.s. (RAHAYU et al., 2005).

Na água livre, as ligações entre as moléculas de água são maiores do que entre as moléculas de água e as paredes celulares do grão. A água livre é facilmente removida por evaporação, sendo que o teor de água está acima de 37% b.s. (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). Na presença de água livre, todo metabolismo do grão está ativo (SILVA et al., 2008a).

A teoria sobre a movimentação da água mais aceita, ao longo do processo de secagem, é a do movimento capilar ou capilaridade (SILVA et al., 2008b). A secagem que ocorre no grão pode ser dividida em dois períodos: razão constante e razão decrescente (ALMEIDA et al., 1999; ABALONE et al., 2006).

No período de razão constante, o grão está completamente úmido, a água escoia na fase líquida no início da secagem e em condições naturais a temperatura do grão equivale à temperatura de bulbo molhado de um psicrômetro, instalado próximo à camada de grãos (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001; SILVA et al., 2008b). Durante a retirada da água, ocorre a redução no diâmetro dos poros e capilares, sendo que a diminuição do volume do grão é semelhante ao volume da água evaporada (SILVA et al., 2008b). A energia utilizada para a secagem nesse período é próxima à energia necessária para evaporação da água em uma superfície livre (ABALONE et al., 2006).

O período de razão decrescente se divide em três fases. O primeiro período de razão decrescente acontece logo após o ponto de teor de água crítico, isto é, quando a água presente no grão não se comporta mais como água livre e possuir ligação entre as partículas sólidas do grão por meio de sítios hidrofílicos em estruturas coloidais (SILVA et al., 2008b).

No segundo período de razão decrescente, a água presente nos poros ou estruturas mais internas do grão migra às paredes capilares (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). A pressão parcial de vapor e o volume do grão reduzem em menor intensidade (SILVA et al., 2008b).

No terceiro período de razão decrescente, a secagem é realizada no interior do grão (SILVA et al., 2008b). A transferência de calor do ar de secagem para o grão não é



compensada, resultando em baixo rendimento térmico (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001). Nesta fase, o equilíbrio higroscópico do grão sucede quando a quantidade de água evaporada se torna a mesma quantidade de água condensada (SILVA et al., 2008b).

O processo de secagem deve ser monitorado e adequado às condições específicas dos grãos, para minimizar os possíveis danos ocasionados pelos métodos e equipamentos utilizados que interferem nas composições químicas dos grãos (PETER, 2007).

Os danos nos grãos são térmicos, quando ficam expostos ao ar de secagem com elevadas temperaturas em maiores períodos (SILVA et al., 2008b). Os danos mecânicos surgem de acordo com a movimentação dos grãos, quando passam várias vezes pelo secador, causando quebras ou trincas (PARK et al., 2007). Também, podem ser químicos, quando há perda de componentes nutricionais, durante o armazenamento como lipídios, carboidratos, proteínas e vitaminas, que resultam na perda de massa específica aparente, da massa seca e, conseqüentemente, do seu valor comercial (GUTKOSKI et al., 2009).

### **1.3 Métodos de secagem**

Em função da quantidade produtiva e receptiva, das características químicas e físicas dos grãos e das condições econômicas, existem diversos tipos de equipamentos e métodos de secagem, que possibilitam a retirada de água em grãos, sem que haja perda de sua qualidade química, física e nutricional (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001).

Nos sistemas de secagem, o uso de baixas temperaturas é recomendado para secagem em camadas fixas, no qual a massa de grãos fica por um período maior submetida ao ar de secagem, sem que ocorram deteriorações expressivas relacionados ao calor (ROSSI & ROA, 1980). As temperaturas baixas de secagem com ar de ventilação artificial são aquelas consideradas a partir da temperatura ambiente com uma variação em até 10 °C (SILVA et al., 2008b). O fluxo de ar empregado na secagem pode ser reduzido, quando comparado a outros métodos utilizados, bem como os métodos em elevadas temperaturas (LOPES et al., 2005).

A secagem em baixas temperaturas também é recomendada no início do processo, quando os grãos apresentam teor de água elevado (SILVA et al., 2008b). A temperatura do ar de secagem pode ser aumentada, gradativamente, à medida que o teor de água dos grãos é reduzido. Neste método, é possível reduzir a incidência de rompimentos dos tegumentos nos grãos que contribuem para o desenvolvimento de fungos (PORTELLA & EICHELBERGER, 2001) e contribui para o aumento da eficiência térmica de secagem (SILVA et al., 2008b).

Os métodos de secagem em baixa temperatura também são de baixo custo operacional e de menor investimento, comparados a outros sistemas de secagem em elevadas temperaturas (ROSSI & ROA, 1980). A desvantagem da secagem em baixa temperatura é a impossibilidade de secar os grãos com alto teor de água, por longos períodos através de secadores de leito fixo (PARK et al., 2007).

Nos estudos de Corrêa et al. (2001), foi avaliada a qualidade dos grãos de milho pipoca pela sua capacidade de expansão, verificando-se que a secagem à temperatura de 40 °C foi recomendada, porque contribuiu menos para a perda de expansão, confrontada à temperatura de 60 °C. E, nas pesquisas de Alves et al. (2001), observou-se que o aumento da temperatura do ar de secagem e do teor de água de colheita para os grãos de milho adicionou o seu percentual de susceptibilidade à quebra.

### **1.4 Modelagem matemática**

O estudo da cinética de secagem permite informações sobre o fenômeno de transferência de calor e da massa de água entre os grãos e o elemento de secagem, que normalmente é o ar atmosférico aquecido ou não (CORRÊA et al., 2003).

Na avaliação da cinética de secagem, as amostras podem ser submetidas ao processo de secagem em câmaras de ventilação forçada (CAMPOS et al., 2009), secadores experimentais (MORAIS et al., 2013) ou outro mecanismo que promova a remoção de água do grão, utilizando temperatura e umidade relativa do ar (ALMEIDA et al., 1999).

O equilíbrio higroscópico do grão é utilizado na avaliação da cinética de secagem (ABALONE et al., 2006). A representação do teor de água de equilíbrio dos grãos em diferentes condições de temperatura do ar e umidade relativa de equilíbrio é realizada por meio de curvas conhecidas como isotermas de adsorção e dessorção (KARTIKA et al., 2012). O processo de adsorção consiste na transferência de massa de água do ar para o grão; já o processo de dessorção a massa de água é transferida do grão para o ar que o envolve (SHABAN, 2013).

A adsorção e a dessorção da água nos grãos são obtidas, experimentalmente, pelo estático, utilizando soluções salinas saturadas, soluções ácidas (ALMEIDA et al., 1999) ou pelo método dinâmico (ABALONE et al., 2006). No método estático, o equilíbrio higroscópico no grão é alcançado sem a movimentação do ar que o envolve (RAHAYU et al., 2005). Enquanto, no método dinâmico, o ar ou o grão é movimentado até que o equilíbrio higroscópico seja atingido (ABALONE et al., 2006). Posteriormente, os dados experimentais são utilizados para o ajuste de modelos capazes de representar a higroscopicidade dos grãos em determinadas temperaturas e umidade relativa de equilíbrio do ar (AVIARA et al., 2002).

O uso do método estático com soluções salinas saturadas para obtenção das isotermas apresenta algumas vantagens em relação às soluções ácidas como descreve Cavalcanti Mata (1997): A uma mesma solução de sal pode ser utilizada em várias temperaturas sem grandes variações da atividade de água ou umidade relativa de equilíbrio; os sais são menos corrosivos que os ácidos; portanto causam menos danos a equipamentos e menores riscos aos pesquisadores durante o processo; e mesmo que os grãos dessorvam ou adsorvam altos teores de água, a solução permanece saturada, desde que existam cristais precipitados na solução durante a temperatura utilizada. Entretanto, para adquirir a variação da umidade relativa de equilíbrio do ar é necessária a utilização de vários sais específicos, enquanto, nas soluções ácidas, é necessário apenas alterar a concentração do soluto para obter outros valores de umidade relativa de equilíbrio do ar (ROSSI & ROA, 1980).

A obtenção do equilíbrio higroscópico dos grãos pelo método dinâmico ocorre em menor tempo do que o método estático, também pode ser utilizado soluções para controle da umidade relativa de equilíbrio (AVIARA et al., 2006; SHABAN, 2013). E outro método utilizado para determinação da isoterma é por meio de equipamentos com sistema de condicionamento de ar ou câmara climática que possibilita a determinação do equilíbrio higroscópico em menor período do que os demais métodos (SHABAN, 2013). Entretanto estes equipamentos são raros em laboratório devido ao seu preço elevado e a quantidade disponível para realizar testes simultâneos (SILVA et al., 2008a).

Diversos pesquisadores determinaram as isotermas de sorção para sementes botânicas de diversos vegetais como Kartika et al. (2012) que utilizaram o método estático de soluções salinas saturadas para realização das isotermas de adsorção e dessorção para amaranto em diversas temperaturas (20, 30 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (18 e 83%), verificaram que os modelos de BET e GAB obtiveram os melhores ajustes aos dados experimentais. Rahayu et al. (2005) determinaram as isotermas de adsorção e dessorção de pimenta do reino e verificaram que o modelo de Oswin ajustou-se adequadamente aos dados na temperatura de 30 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio entre 7 e 90% obtidos pelo método estático. Abalone et al. (2006) utilizaram o método dinâmico para determinação das isotermas de dessorção dos grãos de amaranto e verificaram que o modelo de Henderson modificado ajustou, adequadamente, aos dados experimentais obtidos nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e umidade relativa de equilíbrio do ar entre 30 e 60%.

A partir das isotermas, da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem é possível avaliar a cinética de secagem dos grãos em camada delgada até que alcance o teor de água estabelecido (ABALONE et al., 2006).

Diversos pesquisadores determinaram a cinética de secagem de grãos e o ajuste de modelos. Nos estudos de Afonso Júnior & Corrêa (1999), o melhor modelo ajustado foi o de Page para representar a cinética de secagem do feijão nas temperaturas de 35, 40, 45 e 50 °C e teores de água iniciais entre 20,6 e 59,6% em base seca (b.s.), utilizando um secador experimental. O modelo de Midilli modificado foi recomendado para representar a cinética de secagem de café em diferentes etapas de processamento nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C e teor de água inicial em 98% b.s. condicionadas em estufa de circulação forçada (CAMPOS et al., 2009). E Corrêa et al. (2001) recomendaram o modelo de Page para representar a cinética de secagem dos grãos de milho pipoca para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C com umidade relativa do ar de 30,5, 17,4 e 11,1% respectivamente e teor de água inicial entre 17 e 23% b.s. submetidos à secagem em um secador experimental de camada fina.

Existem diversas equações propostas para representar o fenômeno do equilíbrio higroscópico de grãos que podem ser teóricos ou empíricos quanto aos parâmetros envolvidos (SHABAN, 2013).

Segundo Kartika et al. (2012), as equações teóricas para isotermas são baseadas nas conhecidas teoria cinética, teoria potencial e teoria capilar. Os valores obtidos dos parâmetros nos modelos podem representar alguma propriedade termodinâmica e o teor de água em camadas distintas, conforme os modelos de GAB e BET.

E os modelos empíricos são aqueles que conseguem representar o fenômeno do equilíbrio higroscópico com a utilização dos dados experimentais e sem argumentação dos parâmetros (ABALONE et al., 2006). Além das condições em que foram conduzidos os experimentos e das condições químicas e físicas do grão, a quantidade de parâmetros do modelo pode interferir no ajuste aos dados experimentais (AVIARA et al., 2002).

Os modelos matemáticos contam, com pelo menos, um parâmetro e o efeito da umidade relativa para relacionar o equilíbrio higroscópico dos grãos, seguem os modelos de Oswin e Halsey (KARTIKA et al., 2012). Outros modelos são capazes de representar o equilíbrio higroscópico, utilizando, também, o efeito da temperatura: Chung Pfof e Henderson (SHABAN, 2013). A incorporação dos efeitos da umidade relativa e da temperatura contribui para a interpretação dos dados experimentais, quanto as suas aplicações psicrométricas e propriedades termodinâmicas (SHABAN, 2013).

Apesar de vários modelos existentes para isotermas de sorção, nenhuma equação desenvolvida é capaz de prever, exatamente, o teor de água de equilíbrio para os diferentes tipos de grãos em todas as faixas de temperatura e umidade relativa do ar (SHABAN, 2013).

Os modelos teóricos da cinética de secagem foram fundamentados na teoria da difusão líquida e na teoria da difusão capilar. A teoria da difusão líquida consiste na segunda lei de Fick, que estabelece a difusão da água em função do gradiente de concentração e despreza os efeitos da transferência de energia e massa entre o grão e o ar de secagem (MORAIS et al., 2013).

Os modelos empíricos e semi-empíricos da cinética de secagem têm demonstrado opções satisfatórias para prever o processo de secagem, no entanto, ficam restritos às condições do sistema utilizado, aos dados obtidos e ao tipo de grão estudado (ABALONE et al., 2006).

A partir dos modelos ajustados é possível verificar a demanda energética envolvida nos processos de adsorção e dessorção por meio do calor isostérico integral de sorção ou calor latente de vaporização (ABALONE et al., 2006). É usado, posteriormente, na simulação do consumo de secagem dos grãos (AVIARA et al., 2002). O cálculo do coeficiente de difusão

efetivo é empregado na representação dos mecanismos que prevalecem no transporte de água no grão (MORAIS et al., 2013).

Conhecendo o potencial dos grãos de pimenta bode e a necessidade do processo de secagem para o seu armazenamento, o objetivo neste trabalho foi determinar as isotermas de adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 10,54 e 97,27%, bem como avaliar a cinética de secagem nas mesmas condições de temperaturas das isotermas e determinar suas propriedades termodinâmicas.

## 1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABALONE, R.; GASTÓN, A.; CASSINERA, A.; LARA, M. A. Thin Layer Drying of Amaranth Seeds. **Biosystems Engineering**, Wrest Park, v. 93, n. 2, p. 179-188, 2006.

AFONSO JÚNIOR, P. C.; CORRÊA, P. C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 3, p.349-353, 1999.

ALMEIDA, F. A. C.; FONSECA, K. S.; GOUVEIA, J. P. G. Secagem natural de gergelim e determinação da umidade de equilíbrio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 3, p. 343-348, 1999.

ALVES, W. M.; FARONI, L. R. D.; QUEIROZ, D. M.; CORRÊA, P. C.; GALVÃO, J. C. C. Qualidade dos grãos de milho em função da umidade de colheita e da temperatura de secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 3, p.469-474, 2001.

ANDRADE, P. J.; FERRONATO, A.; CAMPELO JUNIOR, J. H.; CANEPPELE, M. A. B. Qualidade física dos grãos de soja, cultivar TMG115RR, submetidos à simulação de chuva durante o retardamento de colheita. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 11, n. 4, p. 281-292, 2010.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; DAIRO, U. O. Thermodynamics of Moisture Sorption in Sesame Seed. **Biosystems Engineering**, Wrest Park, v. 83, n. 4, p. 423–431, 2002.

BRITO-ARGÁEZ, L.; MOGUEL-SALAZAR, F.; ZAMUDIO, F.; GONZÁLEZ-ESTRADA, T.; ISLAS-FLORES, I. Characterization of a *Capsicum chinense* seed peptide fraction with broad antibacterial activity. **Asian Journal of Biochemistry**, Victoria Island, v. 4, n. 3, p. 77-87, 2009.

BONTEMPO, M. **Pimenta e seus benefícios à saúde**. São Paulo: Alaúde Editorial, 2007. 110p.

CAMPOS, S. C.; CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; NOGUEIRA, B. L.; OLIVEIRA, G. H. H.; PAIXÃO, A. A. Avaliação da secagem dos grãos de café de diferentes etapas do processamento via úmida. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 11, n. Especial Café, p. 88-98, 2009.

CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. B. Botânica e recursos genéticos. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Pimenta *Capsicum***. 1. ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 39-54.

CARVALHO, S. I. C.; BIANCHETTI, L. B.; RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A. **Pimentas do gênero *capsicum* no Brasil**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2006, 27p.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. **Efeito da secagem em altas temperaturas por curtos períodos de tempo em camada estacionária, sobre a armazenabilidade de sementes de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) variedade “Carioca” avaliação experimental, modelagem e simulação.** 1997. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.

CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; AFONSO JÚNIOR, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). **Revista brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 2, n. 2, p.110-119, 2003.

CORRÊA, P. C.; MACHADO, P. F.; ANDRADE, E. T. Cinética de secagem e qualidade de grãos de milho-pipoca. **Ciência agrotécnica**, Lavras, v. 25, n. 1, p. 134-142, 2001.

DINIZ, A. M. V.; BRITO, L. H.; CAETANO, M. L. Potencial da produção de pimenta no Brasil. **Campo & Negócios Revista HF**, Uberlândia, v. 8, n. 101, set. 2013. Disponível em: <<http://www.revistacampoenegocios.com.br/antiores/20139/index.php?referencia=capacnhf>>. Acesso em: 14 abr. 2014.

DOMENICO, C. I. **Caracterização agrônômica e pungência em pimenta (*Capsicum chinense* Jacquin).** 2011. 48p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agrônômico, Agricultura Tropical e Subtropical, Campinas, SP.

GUTKOSKI, L. C.; EICHELBERGER, L.; SANTIN, J. A.; PORTELLA, J. A.; SPIER, F.; COLUSSI, R. Avaliação da composição química de milho seco e armazenado em silo tipo alamedado com ar natural forçado. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 879-885, 2009.

IPGRI. **Descriptors for *Capsicum* sp. of International Plant Genetic Resources Institute.** Roma, 1995. 110p.

KARTIKA, I. A.; YULIANI, S.; KAILAKU, S. I.; RIGAL, L. Moisture sorption behaviour of jatropha seed (*Jatropha curcas*) as a source of vegetable oil for biodiesel production. **Biomass and bioenergy**, Aberdeen, v. 36, n. 1, p. 226-233, 2012.

LOPES, D. C.; MARTINS, J. H.; STEIDLE NETO, A. J.; STEIDLE FILHO, A. J. Simulação da secagem de grãos com baixas temperaturas utilizando-se o modelo de Hukill: uma nova abordagem. **Exacta**, São Paulo, v. 3, n. 1, p. 85-93, 2005.

LUTZ, D. L.; FREITAS, S. C. Valor nutricional. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Pimenta *Capsicum***. 1. ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 31-38.

MOHARIR, A. V.; PRAKASH, N. Moisture desorption and absorption isotherms for seeds of some cultivars of *Triticum aestivum* and *Triticum durum* wheat. **Current Science**, New Delhi, v. 68, n. 3, p. 316-326, 1995.

MORAIS, S. J. S.; DEVILLA, I. A.; FERREIRA, D. A.; TEIXEIRA, I. R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* L. Walp.). **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v. 44, n. 3, p. 455-463, 2013.

- OLIVEIRA, L. C.; GUTKOSKI, L. C.; ELIAS, M. C.; MAZZUTTI, S.; AOSANI, E.; ROCHA, J. C. Efeito da temperatura de secagem na qualidade de grãos de aveia branca. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 313-319, 2010.
- PARK, K. J. B.; ALONSO, L. F. T.; CORNEJO, F. E. P. Seleção de secadores: fluxograma. **Revista Brasileira de produtos agroindustriais**, Campina Grande, v. 9, n. 2, p. 179-202, 2007.
- PETER, ZAFFALON PETER. **Efeitos da temperatura de secagem sobre fitoquímicos de pimenta (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*)**. 2007. 89 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial). Universidade Federal de Pelotas. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Pelotas, RS.
- PINHEIRO, J. B.; AMARO, G. B. PEREIRA, R. B. **Nematoides em pimentas do gênero *Capsicum***. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2012, 9p.
- PORTELLA, J. A.; EICHELBERGER, L. **Secagem de grãos**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2001, 194p.
- PROHORT. Programa brasileiro de modernização do mercado hortigranjeiro. **Relatórios: Procedência de produtos por UF nas origens**. 2013. Disponível em <<http://dw.prohort.conab.gov.br/pentaho/Prohort>>. Acesso em: 3 Jul. 2014.
- RAZAVI, S. M. A.; EMADZADEH, B.; RAFE, A.; AMINI A. M. The physical properties of pistachio nut and its kernel as a function of moisture content and variety: Part I. Geometrical properties. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 81, n. 1, p. 209–217, 2007.
- RAHAYU, W. P.; ARPAH, M.; DIAH, D. E. Penentuan waktu kadaluwarsa dan model sorpsi isotermais biji dan bubuk lada hitam (*Piper nigrum* L.). **Jurnal teknologi dan industri pangan**, Bogor, v. 16, n. 1, p. 31-38, 2005.
- RATHORE, M. S.; SHEKHAWAT, N. S. Incredible spices of India: from traditions to cuisine. **American-Eurasian Journal of Botany**, Faisalabad, v.1, n.3, p.85-89, 2008.
- REISFSCHNEIDER, F. J. B. ***Capsicum*. Pimentas e pimentões do Brasil**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologias/ Embrapa Hortaliças, 2000, 113p.
- ROSSI, S. J.; ROA, G. **Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com o uso de energia solar e ar natural**. São Paulo: Academia de ciências, 1980, 295p.
- SILVA, J. S.; CORRÊA, P. C. Estrutura composição e propriedades dos grãos. In: SILVA, J. S. **Secagem e armazenamento de produtos agrícolas**. 2. ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2008, cap. 2.
- SILVA, J. S.; BERBERT, P. A.; AFONSO, A. D. L.; RUFATO, S. Qualidade dos grãos. In: SILVA, J. S. **Secagem e armazenamento de produtos agrícolas**. 2. ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2008a, cap. 4.

SILVA, J. S.; AFONSO, A. D. L.; DONZELLES, S. M. L. Secagem e secadores. In: SILVA, J. S. **Secagem e armazenamento de produtos agrícolas**. 2. ed. Viçosa: Aprenda Fácil, 2008b, cap. 5.

SHABAN, M. Application of seed equilibrium moisture curves in agro physics. **International journal of Advanced Biological and Biomedical Research**, Tchrán, v. 1, n. 9, p. 1022-1032, 2013.

SORA, G. T. S.; HAMINIUK, C. W. I.; CORRÊA, R. C. G.; CLEMENTE, E.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. Caracterização reológica de geléia diet de resíduos da pimenta *Capsicum baccatum*. **Revista Tecnológica**, Maringá, v. 5, n. especial, p. 43-48, 2011.

WANG, J.; WANG, Y.; ZHENG, L.; NI, S.; FAN, Z. YAO, R.; CHEN, L. kinetic study on extraction of red pepper seed oil with supercritical CO<sub>2</sub>. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 22, n. 1, p. 44-50, 2014.



## **2 CAPÍTULO I**

### **ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS GRÃOS DE PIMENTA BODE**

## 2.1 RESUMO

Os grãos de pimenta bode (*Capsicum chinense* L. Jacquin) são considerados como subproduto do processamento dos frutos, apresentando potencial nutritivo e medicinal. O conhecimento das isotermas de sorção é necessário, por ser um parâmetro fundamental durante o processo de secagem e armazenamento destes grãos. O objetivo neste trabalho foi determinar as isotermas de adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 10,54 e 97,27%, bem como determinar os valores do calor isostérico integral de sorção em função do teor de água. Para isto, os experimentos de adsorção e dessorção foram realizados pelo método estático gravimétrico, com o uso de soluções salinas saturadas. O teor de água inicial dos grãos para adsorção foi de 2,49% b.s. e 32,67% b.s. para dessorção. Diversos modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais por regressão não linear e a seleção do melhor modelo foi realizada por critérios estatísticos. A partir do modelo obtido, foi calculado o calor isostérico integral de adsorção e dessorção. Pelos resultados pode-se concluir que o modelo de Peleg foi recomendado para descrever a adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode para toda faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C); e o calor isostérico de dessorção é maior que o calor isostérico de adsorção e reduz com o aumento do teor de água.

**Palavras-chave:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, equilíbrio higroscópico, calor isostérico.

## 2.2 ABSTRACT

The bode pepper grains (*Capsicum chinense* L. Jacquin) has been considered as byproduct of the processing of fruits with potential nutritional and medicinal. The knowledge of the sorption isotherms is required to be a critical parameter during the drying process and storage. The objective of this study was to determine the adsorption and desorption of bode pepper grains at temperatures of 30, 35 and 40 °C and relative humidity of equilibrium between 10.54 and 97.27%, and to determine the integral values of the isosteric heat of sorption as a function of moisture content. The adsorption and desorption experiments were conducted by static gravimetric method using saturated salt solutions. The initial moisture content of the grains to adsorption was 2.49% d.b. and 32.67% d.b. for desorption. Several mathematical models were adjusted to the experimental data through non linear regression and the selection of the best model was done through statistical criteria. From the model that was obtained, the integral isosteric heats of adsorption and desorption. It was conclude that Peleg's model was recommended to describe the adsorption and desorption of bode pepper grains for all temperature range studied (30, 35 and 40 °C); Integral isosteric heat of desorption is higher than the isosteric heat of adsorption and reduces with the increase of moisture content in the grains.

**Keywords:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, equilibrium moisture content, isosteric heat.

## 2.3 INTRODUÇÃO

Os grãos de pimenta bode, assim como as demais espécies de pimenta, são considerados como subproduto no processamento dos frutos, nas indústrias de alimento, em países como a China, Itália e Turquia (LI et al., 2011). Apresentam potencial como matéria prima para produção de óleo comestível (JEON et al., 2012) e fonte promissora de bioativos dando a concentração elevada de capsaicina (89,7 a 319,5% mg 100 g<sup>-1</sup>) e dihidrocapsaicina (25,7 a 91,3% mg 100 g<sup>-1</sup>) (JEON et al., 2012).

Os grãos devem ser monitorados para manter sua qualidade física química e nutricional. Assim, a secagem é uma das etapas de processamento que consiste na redução da água dos grãos até o equilíbrio higroscópico (CHENLO et al., 2005). Estes grãos estão em constante troca de água na forma de vapor com o ar devido à diferença de potencial hídrico existente entre a superfície e o ar que o envolve (SOCORRO et al., 2007). Quando a pressão parcial de vapor do grão se iguala a pressão parcial de vapor do ar, em uma determinada temperatura e umidade relativa, ou atividade de água, ocorre o equilíbrio higroscópico, também denominado teor de água de equilíbrio nos grãos, cujo feito também foi relatado por Sousa et al. (2013).

A forma de representação do teor de água de equilíbrio é realizada por meio de curvas conhecidas como isotermas de sorção (YANNIOTYS & BLAHOVEC, 2009). As curvas das isotermas de adsorção e dessorção não coincidem devido à diferença dos pontos de equilíbrio obtidos por meio dos dois processos. Este fenômeno é conhecido como histerese (PARK et al., 2008).

As isotermas de adsorção e dessorção podem ser determinadas pelo método gravimétrico em que a temperatura e a umidade relativa do ar são mantidas em determinadas condições, enquanto a massa das amostras é monitorada até que permaneça constante, indicando equilíbrio higroscópico (CORRÊA et al., 2005). Quando o ar é circulado entre as amostras de grãos, é conhecido como método dinâmico (RESENDE et al., 2006) e, quando o ar está estagnado entre as amostras de grãos, é conhecido como método estático (SMANIOTTO et al., 2012). A vantagem do método estático é de se obter condições termodinâmicas constantes por permitir a utilização das soluções ácidas ou soluções salinas saturadas (COSTA et al., 2013), embora seja mais lento para alcance do equilíbrio higroscópico nos grãos, quando comparado com o método dinâmico (DITCHFIELD, 2000). Alguns modelos demonstram estreita relação da temperatura do ar com o teor de água de equilíbrio, entretanto nenhum modelo é capaz de descrever, perfeitamente, as isotermas de sorção dos grãos (MIRANDA et al., 2012).

A representação das isotermas de sorção é realizada por meio de modelos matemáticos teóricos e empíricos ajustados aos dados experimentais (CHEN, 2003). Os modelos empíricos de variados graus têm sido coerentes na maioria das isotermas, para representação do equilíbrio higroscópico de grãos e cereais, que é o caso dos modelos de Halsey modificado, Oswin modificado, Henderson e Chung Pfof (CORRÊA et al., 2006; PARK et al., 2008). A técnica de identidade de modelos pode ser usada para ajuste de funções não lineares, que auxilia na compreensão dos fenômenos observados em experimentos de diferentes condições (REGAZZI, 2003). Outrossim, esta técnica pode ser empregada para ajuste de modelos obtidos por diferentes experimentos (SOUSA et al., 2013).

Várias pesquisas avaliaram o comportamento higroscópico de diversos grãos e fizeram ajuste dos modelos. O modelo de Peleg foi selecionado por Chenlo et al. (2005) para pimenta jalapeño nas temperaturas do ar de 5 a 65 °C, com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 7

e 90%. Já o modelo de Oswin modificado foi recomendado para pimenta cumari amarela nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C, com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 29 e 90% (FERREIRA et al., 2011) e, também, para pimenta malagueta nas temperaturas do ar de 30, 40 e 50 °C, com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 29 e 90% (SILVA & RODOVALHO, 2012).

O conhecimento das isotermas dos grãos em diversas temperaturas é importante na simulação, no ajuste de equipamentos para redução dos danos causados aos grãos (MIRANDA et al., 2012). Durante a secagem, as isotermas servem como parâmetros para o alcance de um teor de água adequado às condições de temperatura e umidade relativa de armazenagem, com a possibilidade de reduzir a proliferação de microrganismos nos grãos (DITCHFIELD, 2000). Quanto aos grãos de pimenta, são recomendadas as temperaturas entre 30 e 40 °C para secagem e o teor de água em até 6,5% base seca (b.s.) para o armazenamento (FREITAS et al., 2008). Nestas condições, os grãos de pimenta ficam menos pré-dispostos a ação deletéria de espécies de fungos pertencentes aos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* (FREITAS et al., 2008).

A temperatura e a umidade relativa do ar, os componentes químicos e a integridade física dos grãos são parâmetros que podem alterar o seu equilíbrio higroscópico e, conseqüentemente, as isotermas (PARK et al., 2008). E, portanto, as isotermas são específicas para cada tipo de grãos (YANNIOTYS & BLAHOVEC, 2009).

A partir das isotermas é possível avaliar a energia envolvida no processo de adsorção e dessorção nos grãos (SAMAPUNDO et al., 2007). Segundo Resende et al. (2006), a energia necessária para remover ou adicionar água, no grão, deve ser maior que a energia de vaporização da água livre, nas mesmas condições de temperatura e umidade relativa do ar. Esse adicional de energia, devido às forças de ligação entre as moléculas da água e do grão, é conhecido como calor isostérico integral de sorção (COSTA et al., 2013). E pode ser considerado como um parâmetro, que estima a energia mínima envolvida na evaporação de uma quantidade de água no grão (PARK et al., 2008). Segundo Corrêa et al. (2005), o calor isostérico pode ser utilizado para cálculo da demanda energética do processo de secagem, permitindo deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que ocorrem na superfície dos grãos com relação à água (PARK et al., 2008).

Diante do exposto, considerando a importância sobre o comportamento do equilíbrio higroscópico dos grãos de pimenta bode, o objetivo neste trabalho foi determinar as isotermas de adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 10,54 e 97,27%, bem como determinar os valores do calor isostérico integral de sorção em função do teor de água.

## 2.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Fisiologia Vegetal do Instituto Federal (IF) Goiano, no *Campus* da cidade de Ceres, no Estado de Goiás, região do Centro-Oeste do Brasil.

### 2.4.1 Preparo das amostras

Os frutos de pimenta bode foram coletados, no mês de novembro de 2012, nas pimenteiros cultivadas no campo experimental do IF, quando apresentaram coloração vermelha, indicando maturidade de colheita (HENZ & MORETTI, 2008), com o teor de água próximo a 52,5% b.s. Em seguida, os grãos foram extraídos de forma manual, com auxílio de um estilete e pinça. Posteriormente, os grãos permaneceram em repouso em um ambiente ventilado, por 12 h, para redução da água superficial (FREITAS et al., 2008). Assim, foram coletados, aproximadamente, 1,2 kg de frutos para extração de 0,32 kg de grãos.

Para avaliar a dessorção, foram separados 0,16 kg de grãos com teor de água inicial a 32,64% b.s. Já, no experimento de adsorção, 0,16 kg de grãos foram submetidos à estufa de ventilação forçada a 38 °C, até atingir o teor de água próximo a 2,49% b.s.

### 2.4.2 Preparo das soluções salinas saturadas

O controle da umidade relativa de equilíbrio do ar, dentro de recipientes herméticos com capacidade para 1500 mL, foi realizado por meio de soluções de sais saturadas que variaram entre 10,54 e 97,27% (CHENLO et al., 2005). Para os experimentos foram avaliadas oito soluções de 100 mL de distintos sais e água deionizada. As soluções foram mantidas em banho-maria com temperatura controlada a 50 °C, para que a umidade relativa de equilíbrio ou atividade de água não fosse alterada, nas temperaturas utilizadas nos experimentos de adsorção e dessorção (DITCHFIELD, 2000). A adição do sal foi cessada, quando se observou a presença de precipitados no béquer, indicando a supersaturação da solução. A quantidade de sal variou entre 0,15 kg para LiCl e 0,20 kg para CaCl<sub>2</sub>, NaI, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, KCl e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no preparo das soluções saturadas (DITCHFIELD, 2000; CHENLO et al., 2005). O valor da umidade relativa de equilíbrio do ar obtido com as soluções salinas saturadas foi conferido, na literatura, e com a equação de atividade de água específica para cada sal (CHENLO et al., 2005; MIRANDA et al., 2012). Em seguida, cada solução foi depositada em recipiente hermético e mantida em repouso por 24 h, até que fosse utilizada posteriormente (DITCHFIELD, 2000).

### 2.4.3 Determinação do teor de água em adsorção e dessorção

Os experimentos de adsorção e dessorção foram realizados pelo método estático gravimétrico (CHENLO et al., 2005). O lote dos grãos foi dividido em 6 amostras para cada temperatura dos experimentos de adsorção e dessorção. Cada amostra foi dividida em 24 subamostras de 1 g que, posteriormente, foram depositadas em recipientes plásticos de pesagem com capacidade de 28 mL. Depois, os recipientes de pesagem foram inseridos nos recipientes herméticos mantidos em câmaras tipo BOD, com temperaturas controladas de 30,

35 e 40 °C (FERREIRA et al., 2012), que são recomendadas para secagem dos grãos de pimenta do gênero *Capsicum* utilizando estufa de ventilação forçada (FREITAS et al., 2008).

Os recipientes de pesagem dos experimentos de adsorção e dessorção foram pesados em balança de precisão de quatro casas decimais, a cada 24 h, até que houvesse uma variação de 0,001 g, representando o equilíbrio higroscópico dos grãos, com a temperatura e umidade relativa de equilíbrio do ar (CHENLO et al., 2005).

No tocante à determinação do teor de água em base seca dos grãos de pimenta bode, antes e depois do equilíbrio higroscópico, tanto para os experimentos de adsorção quanto para os de dessorção, o resultado foi obtido pelo método da estufa de circulação de ar forçado a  $105 \pm 3$  °C por 24 h, recomendado por ASABE (1994).

#### **2.4.4 Procedimento estatístico**

Os parâmetros dos modelos teóricos e empíricos (Tabela 1) foram ajustados aos dados experimentais e, por sua vez, obtidos por meio da análise de regressão não linear e com interação pelo método Gauss-Newton (CORRÊA et al., 2006). Os modelos empregados para ajustar os dados experimentais dos grãos de pimenta bode foram aqueles utilizados, por diversos pesquisadores, com a finalidade para isoterma de grãos. Neste caso, alguns representam o efeito da umidade relativa de equilíbrio com o teor de água; e outros, com o efeito da temperatura (Tabela 1). Para critério de seleção dos modelos, foram considerados os seguintes elementos: a magnitude do coeficiente de determinação ( $R^2$ ); o erro médio relativo (P) inferior a 10% (Equação 13); o erro médio estimado (SE) mais próximo de zero (Equação 14); e o teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) calculado (Equação 15) (SOUSA et al., 2013).

O comportamento da distribuição dos resíduos também foi utilizado para avaliação de ajuste dos modelos, sendo tendenciosos, quando apresentaram um padrão claro de erros fixos, como a formação de figuras geométricas ou acumulação de pontos fora do eixo horizontal. A distribuição dos resíduos foi considerada aleatória, quando o modelo apresentou uma distribuição uniforme dos pontos próximos à faixa horizontal em torno de zero (CHEN, 2003).

**Tabela 1.** Modelos de ajuste aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio para grãos em diferentes condições de temperatura e umidade relativa de equilíbrio do ar.

Descrição	Modelo	Referência
Chung Pfofost	$X_e = a - b \cdot \ln[-(T+c)\ln(URE)]$ (1)	SMANIOTTO et al., 2012
Chung Pfofost modificado	$X_e = -\frac{1}{b} \ln \left[ \frac{(T+c)\ln(URE)}{-a} \right]$ (2)	SILVA & RODOVALHO, 2012
Copace	$X_e = \exp(a - b \cdot T - c \cdot URE)$ (3)	SMANIOTTO et al., 2012
Halsey	$X_e = \left[ \frac{a}{\ln \left( \frac{1}{URE} \right)} \right]^{\frac{1}{b}}$ (4)	MIRANDA et al., 2012
Halsey modificado	$X_e = \exp[\exp(a+b \cdot T) \cdot URE^{-c}]$ (5)	CHEN, 2003
Henderson	$X_e = \left[ \frac{\ln(1-URE)}{(-a \cdot T)} \right]^{\frac{1}{b}}$ (6)	CHEN, 2003
Henderson modificado	$X_e = \left[ \frac{\ln(1-URE)}{(-a \cdot (T+b))} \right]^{\frac{1}{c}}$ (7)	CHEN, 2003
Oswin	$X_e = a \left( \frac{URE}{1-URE} \right)^b$ (8)	SOGI et al., 2003
Oswin modificado	$X_e = (a+b \cdot T) \left( \frac{URE}{1-URE} \right)^{\frac{1}{c}}$ (9)	CHEN, 2003
Peleg	$X_e = a \cdot (URE)^b + c \cdot (URE)^d$ (10)	CHENLO et al., 2005
Smith	$X_e = a - (b \cdot T) - c \cdot \ln(1-URE)$ (11)	SOGI et al., 2003
Socorro	$X_e = a - \frac{1}{b} \cdot \ln \left( \frac{1}{URE} - 1 \right)$ (12)	SOCORRO et al., 2007

Em que:  $X_e$  – teor de água de equilíbrio em % b.s.; URE – umidade relativa de equilíbrio; T – temperatura em °C; a, b, c e d – parâmetros de ajuste dos modelos.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (13)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (14)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (15)$$

Em que: P – erro médio relativo em %; SE – erro médio estimado; n – número de casos; Y – valor experimental;  $\hat{Y}$  – valor estimado; GLR – grau de liberdade do modelo; e  $\chi^2$  – qui-quadrado.

#### 2.4.5 Teste de hipótese de igualdade dos modelos

Após a seleção do melhor modelo matemático cuja temperatura não possui variável independente para a representação do equilíbrio higroscópico dos grãos de pimenta bode, foi realizado o teste de hipótese de igualdade dos parâmetros dos modelos, utilizando a técnica de



identidade de modelos descrito por Regazzi (2003); permitindo, assim, avaliar a equivalência dos modelos de cada temperatura.

Para a obtenção do modelo completo das equações com restrição, foram consideradas as variáveis dummy (D), sendo  $D_i=1$  se a observação  $Y_{ij}$  pertencer ao grupo  $i$  e  $D_i=0$ , em caso contrário.

O teste de  $\chi^2$  foi utilizado como regra de decisão (Equação 16). O valor tabelado do  $\chi^2$  foi determinado em função do nível de significância  $\alpha$  e do número de graus de liberdade ( $v$ ) (Equação 17).

$$\chi^2 = -n \cdot \ln \left( \frac{SQR_{\Omega}}{SQR_{w_i}} \right) \quad (16)$$

$$v = p_{\Omega} - p_{w_i} \quad (17)$$

Em que:  $SQR_{\Omega}$  – somatório dos quadrados residuais do modelo completo;  $SQR_{w_i}$  – somatório dos quadrados residuais do espaço paramétrico restrito;  $p_{\Omega}$  – número de parâmetros estimados em  $\Omega$ ;  $p_{w_i}$  – número de parâmetros estimados em  $w$ .

#### 2.4.6 Cálculo do calor isostérico integral de sorção

O calor isostérico líquido de sorção ( $\Delta h_{st}$ ) foi obtido, utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 18), para cada teor de água de equilíbrio das isotermas de sorção (GONELI et al., 2010).

$$\frac{\partial \ln(\text{URE})}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{R \cdot T_a^2} \quad (18)$$

Em que:  $T_a$  – temperatura absoluta, K;  $\Delta h_{st}$  – calor isostérico líquido de sorção,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ;  $R$  – constante universal dos gases,  $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

Integrou-se, desse modo, a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 18) para isolar a umidade relativa de equilíbrio (URE); considerando-se, portanto, que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura (Equação 19) (GONELI et al., 2010).

$$\ln(\text{URE}) = \left( \frac{\Delta h_{st}}{R} \right) \cdot \frac{1}{T_a} + E \quad (19)$$

Em que:  $E$  – constante do modelo.

O calor isostérico líquido de sorção, o calor latente de vaporização ( $L'$ ) (Equação 20), a umidade relativa de equilíbrio e o teor de água de equilíbrio das isotermas de sorção foram utilizados, para a determinação do calor isostérico integral de sorção ( $Q_{st}$ ) e dos parâmetros “a” e “b” (Equação 21), segundo Corrêa et al. (2005).

$$L' = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (20)$$

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L' = a \cdot \exp(-b \cdot X_e) + L' \quad (21)$$

Em que:  $Q_{st}$  – calor isostérico integral de sorção,  $\text{kJ kg}^{-1}$ ;  $a$  e  $b$  – coeficientes do modelo;  $L'$  – calor latente de vaporização da água livre,  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

## 2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.5.1 Isotermas de adsorção e dessorção

Os teores de água de equilíbrio nos grãos de pimenta bode foram obtidos após 8 dias para umidade relativa de equilíbrio do ar de 10,54% a uma temperatura de 40 °C (Tabelas 2 e 3); e 18 dias para umidade relativa de equilíbrio do ar de 97,27% a uma temperatura de 30 °C (Tabela 2 e 3), em ambos os processos de adsorção e dessorção.

Segundo os postulados de Chenlo et al. (2005) observa-se, também, que, em seus estudos com grãos de pimenta jalapeño (*Capsicum annuum* L. Var. Longum), os pontos ou teores de água de equilíbrio higroscópico foram alcançados, mais rapidamente, pelos grãos submetidos aos menores valores de umidade relativa de equilíbrio e elevadas temperaturas. Este fato pode ser explicado, devido à contribuição da umidade relativa de equilíbrio do ar, pela solução salina, para o potencial hídrico disponível no ar ambiente de sorção (CHEN, 2003). Assim, quando a quantidade de água disponível no ar ambiente de sorção é reduzida, o equilíbrio higroscópico dos grãos pode ser alcançado em menor período (YANNIOTIS & BLAHOVEC, 2009).

**Tabela 2.** Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico (Xe) dos grãos de pimenta bode pelo processo de adsorção nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa do ar (UR) entre 10,54 e 97,27%.

Xe (%)	30 °C		35 °C		40 °C	
	UR (%)	Tempo (dias)	UR (%)	Tempo (dias)	UR (%)	Tempo (dias)
3,55 ± 0,27	11,11	12	10,81	11	10,54	8
6,55 ± 0,78	30,70	12	21,70	11	20,70	8
8,77 ± 0,19	36,07	12	34,85	11	33,71	8
10,20 ± 0,63	52,54	12	51,54	11	50,60	8
11,94 ± 0,75	73,09	15	72,11	11	71,17	10
14,06 ± 0,77	75,21	15	74,30	12	73,42	10
15,79 ± 0,31	83,74	18	82,11	12	80,56	10
20,64 ± 0,69	97,27	18	96,98	12	96,70	10

**Tabela 3.** Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico (Xe) dos grãos de pimenta bode pelo processo de dessorção nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e umidade relativa do ar entre 10,54 e 97,27%.

Xe (%)	30 °C		35 °C		40 °C	
	UR (%)	Tempo (dias)	UR (%)	Tempo (dias)	UR (%)	Tempo (dias)
4,14 ± 0,90	11,11	13	10,81	12	10,54	8
9,32 ± 0,27	30,70	13	21,70	13	20,70	9
9,83 ± 0,21	36,07	13	34,85	13	33,71	9
12,57 ± 1,04	52,54	13	51,54	13	50,60	9
15,10 ± 0,83	73,09	13	72,11	13	71,17	10
16,33 ± 0,91	75,21	13	74,30	14	73,42	10
19,32 ± 0,54	83,74	18	82,11	15	80,56	12
23,02 ± 1,20	97,27	18	96,98	15	96,70	13

Em relação à adsorção, verifica-se que todos os modelos matemáticos que possuem a variável temperatura, consoante Chung Pfost; Chung Pfost modificado; Copace, Halsey modificado; Henderson; Henderson modificado; Oswin modificado e Smith, apresentaram R<sup>2</sup> elevado, SE reduzidos e  $\chi^2$  calculado próximos a zero (Tabela 4); indicando, desta forma, ajuste conforme os critérios estatísticos (DRAPER & SMITH, 1998). Entretanto, apenas os modelos de Henderson e Henderson modificado obtiveram o valor de P abaixo de 10% e a distribuição aleatória dos resíduos (Tabela 4 e Anexo A), sendo recomendados para representar a adsorção dos grãos de pimenta bode na faixa de temperatura entre 30 e 40 °C. Segundo Park et al. (2008) o modelo de Henderson modificado é uma das equações empíricas mais usuais para o ajuste adequado das isotermas de grãos.

**Tabela 4.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção que possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C).

Modelo	Parâmetros	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.
Chung Pfast	a 0,5250 <sup>ns</sup>	97,72	11,1536	0,0111	1,10 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,0392*					
	c 2289,2428 <sup>ns</sup>					
Chung Pfast modificado	a 703,9929 <sup>ns</sup>	97,78	11,0794	0,0109	1,10 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 25,5721*					
	c 51,9546 <sup>ns</sup>					
Copace	a -3,02409*	97,99	11,0640	0,0104	1,20 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,00463 <sup>ns</sup>					
	c 1,63668*					
Halsey modificado	a -8,6530*	93,15	20,9414	0,0190	3,59 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,0140 <sup>ns</sup>					
	c 3,7393*					
Henderson	a 0,3465*	98,78	7,5307	0,0081	6,57 10 <sup>-5</sup>	Al
	b 2,1821*					
Henderson modificado	a 0,9980*	98,82	7,5901	0,0080	6,36 10 <sup>-5</sup>	Al
	b 72,8456 <sup>ns</sup>					
	c 2,1853*					
Oswin modificado	a 0,1104*	96,10	15,6078	0,0144	2,08 10 <sup>-4</sup>	Al
	b -0,0004 <sup>ns</sup>					
	c 4,3022*					
Smith	a 0,0771*	94,92	18,4760	0,0166	2,74 10 <sup>-4</sup>	Te
	b 0,0005 <sup>ns</sup>					
	c 0,0469*					

\* Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; <sup>ns</sup> Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, Distribuição dos resíduos aleatória; Te, Distribuição dos resíduos tendenciosa.

Na avaliação da adsorção, cujos modelos não possuem a variável temperatura sob 30, 35 e 40 °C, verifica-se que os modelos de Halsey e Oswin apresentaram resultados inadequados, por causa da distribuição tendenciosa dos resíduos e P acima de 10% (Tabela 5 e Anexo A). Entretanto, os Modelos de Peleg e Socorro apresentaram R<sup>2</sup> elevados, P, SE e  $\chi^2$  reduzidos e a distribuição dos resíduos aleatória (Tabela 5 e Anexo A). No entanto, os modelos de Peleg e Socorro podem ser recomendados para adsorção de água dos grãos de pimenta bode, a cada temperatura estudada (30, 35 e 40 °C). O modelo de Peleg também foi indicado por Chenlo et al. (2005), para os grãos de pimenta jalapeño, nas temperaturas de 5, 45 e 65 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio entre 7 e 90%. O modelo de Socorro foi desenvolvido e recomendado para os grãos de pimenta jalapeño, tomate e berinjela, nas temperaturas de 26 e 28 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio entre 13 e 87%, no caso de adsorção (SOCORRO et al., 2007).

Ainda no modelo de Socorro, o coeficiente “a” para os grãos de pimenta bode foi de 0,1043; 0,1024 e 0,0995 com 30, 35 e 40 °C, respectivamente (Tabela 5). Esta redução do coeficiente “a” com o aumento da temperatura pode ser explicada, uma vez que a redução de sítios hidrofílicos presentes, na superfície do grão, é causada pelas quebras de ligações de

hidrogênio ou mudanças químicas e físicas induzidas pela temperatura, constatado por Socorro et al. (2007) e Miranda et al. (2012).

**Tabela 5.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção que não possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C).

Modelo	T (°C)	Parâmetros	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.
Halsey	30	a 0,0906*	86,55	19,3940	0,0199	3,97 10 <sup>-4</sup>	Al
		b -0,2544*					
	35	a 6,24.10 <sup>-5</sup> ns	91,50	11,8327	0,0153	2,33 10 <sup>-4</sup>	Te
		b 4,0815*					
	40	a 5,53.10 <sup>-5</sup> ns	88,90	12,4863	0,0166	2,76 10 <sup>-4</sup>	Al
		b 4,0780*					
Oswin	30	a 0,1009*	92,20	14,1132	0,0152	2,30 10 <sup>-4</sup>	Te
		b 0,2231*					
	35	a 0,0974*	93,25	16,0779	0,0145	2,09 10 <sup>-4</sup>	Al
		b 0,2375*					
	40	a 0,0943*	91,82	15,9103	0,0151	2,29 10 <sup>-4</sup>	Al
		b 0,2378*					
Peleg	30	a 0,1599*	98,56	4,1277	0,0065	4,22 10 <sup>-5</sup>	Al
		b 0,6253*					
		c 0,0671*					
		d 7,8875*					
	35	a 0,1527*	98,56	6,2201	0,0066	4,40 10 <sup>-5</sup>	Al
		b 0,6025*					
40	c 0,0762*	97,19	7,6162	0,0089	7,88 10 <sup>-5</sup>	Al	
	d 7,4722*						
Socorro	30	a 0,1399*	98,31	4,1228	0,0069	4,67 10 <sup>-5</sup>	Al
		b 0,5562*					
	35	c 0,0762*	98,63	5,4497	0,0064	4,00 10 <sup>-5</sup>	Al
		d 5,8634*					
	40	a 0,1043*	97,02	6,6181	0,0091	8,00 10 <sup>-5</sup>	Al
		b 32,1869*					
35	a 0,1024*	98,63	5,4497	0,0064	4,00 10 <sup>-5</sup>	Al	
	b 31,8457*						
40	a 0,0995*	97,02	6,6181	0,0091	8,00 10 <sup>-5</sup>	Al	
	b 33,4201*						

\* Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; ns Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, Distribuição dos resíduos aleatória; Te, Distribuição dos resíduos tendenciosa.

No que se refere à dessorção, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C verifica-se que nenhum modelo dependente da temperatura apresentou todos os critérios estatísticos favoráveis para sua recomendação (Tabela 6 e Anexo A). Desta maneira apenas os valores de SE e  $\chi^2$  dos modelos de Henderson e Henderson modificado, que foram os mais próximos a zero (Tabela 6), de acordo com Costa et al. (2013), houve melhor ajuste aos dados experimentais. A distribuição dos resíduos dos modelos também foi considerada aleatória (Tabela 6 e Anexo A); todavia, o P obteve um valor pouco acima de 10% (Tabela 6), não

possibilitando a recomendação de Henderson e Henderson modificado para dessorção dos grãos de pimenta bode (DRAPER & SMITH, 1998).

É relevante ressaltar que o modelo empírico de Henderson modificado é comumente usado no ajuste de diversos tipos de grãos, tais como milho, milho e canola (CORRÊA et al., 2006). Nos estudos de Sogi et al. (2003), este modelo foi recomendado para grãos de tomate nas temperaturas de 30 a 70 °C e com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10 e 85%. O ajuste dos modelos de Henderson e Henderson modificado para as isotermas de adsorção e o não ajuste para as isotermas de dessorção são considerados, devido às diferentes condições dos experimentos (TOLABA et al., 2004). Neste caso, a difusão da água ocorre do ar para o grão no processo de adsorção e do grão para o ar no processo de dessorção, permitindo a diferença dos teores de água obtidos a uma mesma condição de temperatura e umidade relativa de equilíbrio do ar, sendo este fenômeno conhecido como histerese (TOLABA et al., 2004).

**Tabela 6.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode por dessorção que possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C).

Modelo	Parâmetros	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.
Chung Pfast	a 100839,1 <sup>ns</sup>	95,88	14,1534	0,0165	2,72 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,5946 <sup>ns</sup>					
	c 0,0428*					
Chung Pfast modificado	a 555,8291*	97,83	10,9820	0,0108	1,16 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 25,5802 <sup>ns</sup>					
	c 33,6370 <sup>ns</sup>					
Copace	a -2,6528*	97,71	12,8491	0,0124	1,53 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,0071*					
	c 1,4857*					
Halsey modificado	a -8,22761*	90,78	23,0792	0,0244	5,93 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 0,02765 <sup>ns</sup>					
	c 4,11610*					
Henderson	a 0,3595*	98,02	10,4896	0,0115	1,32 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 2,4108*					
Henderson modificado	a 1,8134*	98,18	10,0758	0,0110	1,21 10 <sup>-4</sup>	Al
	b 27,1095 <sup>ns</sup>					
	c 2,4174*					
Oswin modificado	a 0,1467*	94,34	17,5952	0,0192	3,71 10 <sup>-4</sup>	Al
	b -0,0008 <sup>ns</sup>					
	c 4,7333*					
Smith	a 0,1121*	92,25	20,7680	0,0224	5,02 1 <sup>-4</sup>	Te
	b 0,0010 <sup>ns</sup>					
	c 0,0507*					

\* Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; <sup>ns</sup> Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, Distribuição dos resíduos aleatória; Te, Distribuição dos resíduos tendenciosa.

Na verificação da dessorção nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C, entre os modelos matemáticos que não apresentam a variável temperatura para dessorção, Halsey e Oswin apresentaram R<sup>2</sup> baixo e o P acima de 10%, não sendo ajustados adequadamente (Tabela 7). Os modelos de Peleg e Socorro apresentaram critérios estatísticos mais relevantes, ou seja, R<sup>2</sup>

acima de 97,19%; P abaixo de 7,6175%; SE inferiores a 0,0089 e  $\chi^2$  abaixo de  $7,88 \cdot 10^{-5}$  para Peleg, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C, bem como R<sup>2</sup> acima de 96,98%; P abaixo de 7,4095%; SE abaixo de 0,0103 e  $\chi^2$  abaixo de  $9,00 \cdot 10^{-5}$  nas temperaturas de 30 e 35 °C, para o modelo de Socorro (Tabela 7). Mas, no processo de dessorção a 40 °C, o modelo de Socorro apresentou o valor de P acima de 10% e a distribuição tendenciosa dos seus resíduos (Tabela 7 e Anexo A). Portanto, Peleg foi o melhor modelo recomendado para a dessorção dos grãos de pimenta bode em cada temperatura estudada (30, 35 e 40 °C). Já o modelo de Oswin modificado foi recomendado para os grãos de pimenta malagueta (SILVA & RODOVALHO, 2012) e para os grãos de pimenta cumari amarela (FERREIRA et al., 2011), sob as temperaturas de 30, 40 e 50 °C e 30, 35 e 40 °C, respectivamente. Assim, os diferentes modelos para descrever as isotermas dos grãos de pimenta bode (*Capsicum chinense* L. Jacquin), cumari amarela (*Capsicum chinense* L.) e malagueta (*Capsicum frutescens* L.) podem ser recomendados, visto que há diferenças nas espécies (CORRÊA et al., 2006). Além disto, a maturidade dos frutos pode ser um fator que contribui para as diferenças na recomendação dos modelos, pois os frutos de pimenta bode, cumari amarela e malagueta foram colhidos em períodos diferentes, visando a extração dos grãos, conforme Oliveira et al. (2004), Ferreira et al. (2011) e Silva & Rodovalho (2012). Outro aspecto a abordar é que, no método para aquisição dos dados experimentais das isotermas nos grãos de pimenta bode, foi utilizado um intervalo de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,54 e 97,27%, diferente daquele utilizado na pimenta malagueta (29 e 90%) e cumari amarela (30 e 90%) (PARK et al., 2008). O teor de água inicial dos grãos pode, também, interferir na recomendação dos modelos. Em uma mesma condição de temperatura e umidade relativa de equilíbrio, os grãos com elevado teor de água tendem a dessorção enquanto os grãos com menor teor de água tendem a adsorção (DITCHFIELD, 2000).

**Tabela 7.** Parâmetros, erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por dessorção que não possuem a variável temperatura (30, 35 e 40 °C).

Modelo	T (°C)	Parâmetros	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	D
Halsey	30	a 0,1112* b -0,2398*	83,46	21,5411	0,0250	6,49 10 <sup>-4</sup>	Al
	35	a 0,1082* b -0,2401*	83,83	19,3601	0,0238	5,67 10 <sup>-4</sup>	Al
	40	a 0,1020* b -0,2503*	79,35	28,2039	0,0270	7,27 10 <sup>-4</sup>	Al
Oswin	30	a 0,1232* b 0,2105*	89,99	16,1718	0,0198	3,93 10 <sup>-4</sup>	Al
	35	a 0,1205* b 0,2078*	90,27	14,2016	0,0185	3,41 10 <sup>-4</sup>	Al
	40	a 0,1143* b 0,2161*	86,37	22,2219	0,0219	4,80 10 <sup>-4</sup>	Te
Peleg	30	a 0,1966* b 0,6343* c 0,0605* d 7,0104*	98,56	4,1265	0,0065	4,22 10 <sup>-5</sup>	Al
	35	a 0,1705* b 0,5009* c 0,0745* d 4,8338*	98,58	6,2198	0,0066	4,40 10 <sup>-5</sup>	Al
	40	a 0,1737* b 0,5695* c 0,0595* d 5,0886*	97,19	7,6175	0,0084	7,88 10 <sup>-5</sup>	Al
Socorro	30	a 0,1263* b 27,9777*	97,82	5,5012	0,0093	9,00 10 <sup>-5</sup>	Al
	35	a 0,1250* b 30,1996*	96,98	7,4095	0,0103	1,10 10 <sup>-5</sup>	Al
	40	a 0,1188* b 30,2014*	94,63	12,5870	0,0140	1,90 10 <sup>-5</sup>	Te

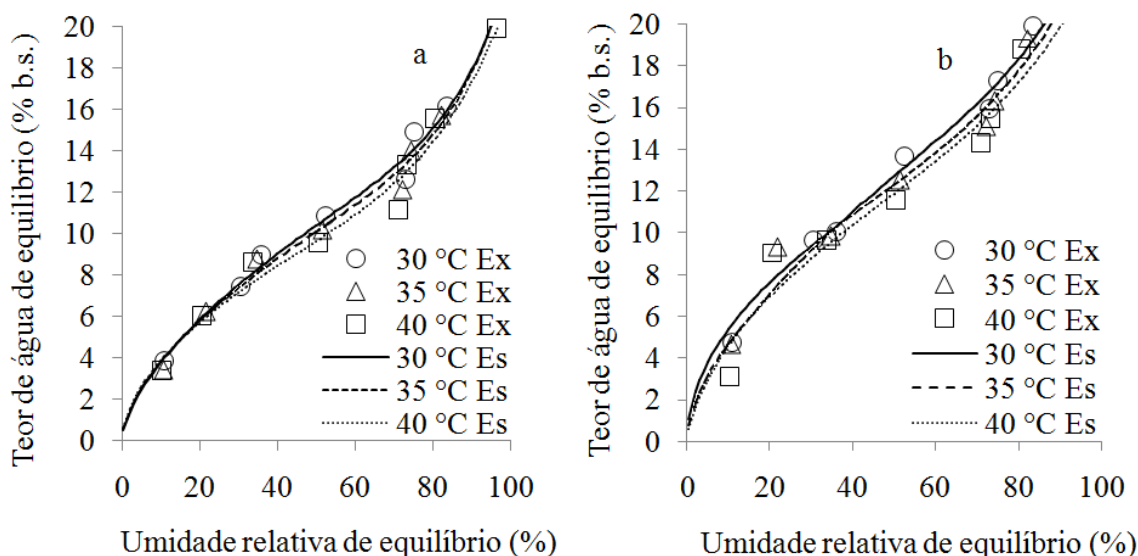
\* Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; <sup>ns</sup> Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, Distribuição dos resíduos aleatória; Te, Distribuição dos resíduos tendenciosa.

Nos processos de adsorção e de dessorção, é possível verificar que, em determinada temperatura do ar, o aumento da umidade relativa de equilíbrio (URE) possibilita o aumento do teor de água de equilíbrio do grão, em virtude da quantidade de água disponível no ar ambiente de sorção (Figura 1a e 1b). Este fenômeno ocorre, devido o aumento da pressão de vapor no ar, fazendo com que haja maior movimentação da água para o interior do grão, conforme constatação de Goneli et al. (2010). Verifica-se, também, que, para uma mesma umidade relativa de equilíbrio (URE), o aumento da temperatura reduz o teor de água nos grãos (Figura 1a e 1b). Esta tendência se explica porque há uma redução da quantidade de sítios ativos para ligação da água, como consequência das mudanças físicas e químicas induzidas, nos grãos, pela temperatura (SAMAPUNDO et al., 2007). Averigua-se, ainda, que



em determinado teor de água, o aumento da temperatura promoveu a elevação da umidade relativa de equilíbrio (Figura 1a e 1b), podendo permitir o desenvolvimento de fungos e a redução da qualidade química do grão, analisado por Goneli et al. (2010). Tais dados mencionados, anteriormente, também foram constatados nas isotermas de dessorção para os grãos de pimenta malagueta sob 30, 35 e 40 °C entre 29 e 90% de URE (SILVA & RODOVALHO, 2012); nas isotermas de dessorção dos grãos de pimenta cumari amarela sob 30, 40 e 50 °C entre 30 e 90% de URE (FERREIRA et al., 2011); nas isotermas de dessorção dos grãos de pimenta jalapeño sob 5, 45 e 65 °C entre 7 e 90% de URE (CHENLO et al., 2005); e nas isotermas de dessorção para grãos de tomate sob 30, 40, 50, 60 e 70 °C entre 10 e 85% de URE (SOGI et al., 2003).

As curvas de adsorção e de dessorção mantiveram o formato tipo II, segundo a classificação de Brunauer et al. (1938), por observar três regiões distintas (Figura 1a e 1b). A primeira região côncava (URE entre 0 e 20% e Xe de até 7,6% b.s.) indica a presença da água de quimissorção; a segunda região linearizada (URE entre 20 e 60% e Xe entre 7,6 e 14,3%) sugere a presença da água adsorvida e solvente; e a terceira região convexa (URE acima de 60% e Xe acima de 14,3%) representa a água livre (Figura 1a e 1b) (DITCHFIELD, 2000). No tocante ao modelo de Peleg, o parâmetro “b” deve ser menor que um, e o parâmetro “d” deve ser maior que um, para que represente a classificação tipo II e seja coerente com as teorias de BET e GAB (PELEG, 1993). Estes parâmetros obtidos com o ajuste aos dados experimentais, para todas as temperaturas estudadas (30, 35 e 40 °C), foram coerentes com as restrições nos processos de sorção (Tabela 4, 5, 6 e 7), com base em Peleg (1993) e Park et al. (2008).



**Figura 1.** Isotherma de adsorção estimada (Es) pelo modelo de Peleg (a); e isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Peleg (b), ajustados aos dados experimentais (Ex) do teor de água dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%).

### 2.5.2 Teste de hipótese de igualdade dos modelos

Os parâmetros do modelo de Peleg para as temperaturas de 30 °C ( $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  e  $d_1$ ), 35 °C ( $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  e  $d_2$ ) e 40 °C ( $a_3$ ,  $b_3$ ,  $c_3$  e  $d_3$ ) foram comparados entre si, com a hipótese de que os coeficientes são iguais ( $H_0$ ), e de que existe pelo menos uma desigualdade entre os parâmetros ( $H_a$ ) (Tabelas 8 e 9). Os valores de  $\chi^2$  calculados foram inferiores aos valores de  $\chi^2$

tabelados, considerando que os parâmetros estimados do modelo de Peleg específicos para as temperaturas de 30, 35 e 40 °C não diferem entre si estatisticamente. Este fato indica a possibilidade de ajustar um único modelo de Peleg, para a faixa de temperatura estudada no processo de adsorção, e um modelo para o processo de dessorção, com base em Regazzi (2003). Deste modo, Sousa et al. (2003) verificaram que, os parâmetros dos modelos de Copace ajustados aos dados experimentais obtidos pelos métodos estático e dinâmico, não diferem entre si para os grãos de nabo forrageiro.

**Tabela 8.** Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ), valores do teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) a 5% de intervalo de confiança e graus de liberdade ( $v$ ) para diversas temperaturas no processo de adsorção.

Hipótese	$v$	$\chi^2_{(0,05;v)}$	$\chi^2_{\text{calculado}}$
$H_0^{(1)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ versus $H_a^{(1)}$ : nem todos os $a_i$ são iguais.	2	5,99	5,60 <sup>ns</sup>
$H_0^{(2)}$ : $b_1=b_2=b_3=b$ versus $H_a^{(2)}$ : nem todos os $b_i$ são iguais.	2	5,99	4,16 <sup>ns</sup>
$H_0^{(3)}$ : $c_1=c_2=c_3=c$ versus $H_a^{(3)}$ : nem todos os $c_i$ são iguais.	2	5,99	2,17 <sup>ns</sup>
$H_0^{(4)}$ : $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(4)}$ : nem todos os $d_i$ são iguais.	2	5,99	2,05 <sup>ns</sup>
$H_0^{(5)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ e $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(5)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	4	9,49	7,09 <sup>ns</sup>
$H_0^{(6)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ , $b_1=b_2=b_3=b$ e $c_1=c_2=c_3=c$ versus $H_a^{(6)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	6	12,6	7,52 <sup>ns</sup>
$H_0^{(7)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ , $b_1=b_2=b_3=b$ , $c_1=c_2=c_3=c$ e $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(7)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	8	15,5	12,24 <sup>ns</sup>

<sup>ns</sup> Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste do  $\chi^2$ .

**Tabela 9.** Hipóteses avaliadas ( $H_0$  e  $H_a$ ), valores do teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) a 5% de intervalo de confiança e graus de liberdade ( $v$ ) para diversas temperaturas no processo de dessorção.

Hipótese	$v$	$\chi^2_{(0,05;v)}$	$\chi^2_{\text{calculado}}$
$H_0^{(1)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ versus $H_a^{(1)}$ : nem todos os $a_i$ são iguais.	2	5,99	2,09 <sup>ns</sup>
$H_0^{(2)}$ : $b_1=b_2=b_3=b$ versus $H_a^{(2)}$ : nem todos os $b_i$ são iguais.	2	5,99	2,46 <sup>ns</sup>
$H_0^{(3)}$ : $c_1=c_2=c_3=c$ versus $H_a^{(3)}$ : nem todos os $c_i$ são iguais.	2	5,99	0,78 <sup>ns</sup>
$H_0^{(4)}$ : $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(4)}$ : nem todos os $d_i$ são iguais.	2	5,99	0,72 <sup>ns</sup>
$H_0^{(5)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ e $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(5)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	4	9,49	2,85 <sup>ns</sup>
$H_0^{(6)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ , $b_1=b_2=b_3=b$ e $c_1=c_2=c_3=c$ versus $H_a^{(6)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	6	12,6	5,71 <sup>ns</sup>
$H_0^{(7)}$ : $a_1=a_2=a_3=a$ , $b_1=b_2=b_3=b$ , $c_1=c_2=c_3=c$ e $d_1=d_2=d_3=d$ versus $H_a^{(7)}$ : existe pelo menos uma desigualdade.	8	15,5	14,89 <sup>ns</sup>

<sup>ns</sup> Não significativo a 5 % de probabilidade pelo teste do qui-quadrado.

Os parâmetros do modelo completo ( $\Omega$ ) e dos modelos com restrições ( $w_1, w_2, w_3, w_4, w_5, w_6$  e  $w_7$ ) foram recomendados, pela técnica de identidade dos modelos para representação das isotermas de sorção dos grãos de pimenta bode (Tabelas 10 e 11). Os parâmetros “a, b, c, e d” estimados para o modelo com restrição  $w_7$  são recomendados para a representação das isotermas de adsorção (Tabela 10) e de dessorção (Tabela 11), na faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C), conforme a técnica constatada por Regazzi (2003).

O modelo de Peleg, com restrição ( $w_7$ ), igualmente apresentou resultados estatísticos condicionados a sua recomendação para adsorção e dessorção (DRAPPER & SMITH, 1998) (Tabela 12 e Figura 2a e 2b).

**Tabela 10.** Parâmetros do modelo completo ( $\Omega$ ), dos modelos com restrição ( $w_i$ ) e a soma dos quadrados residuais (SQR) para o modelo de Peleg no processo de adsorção.

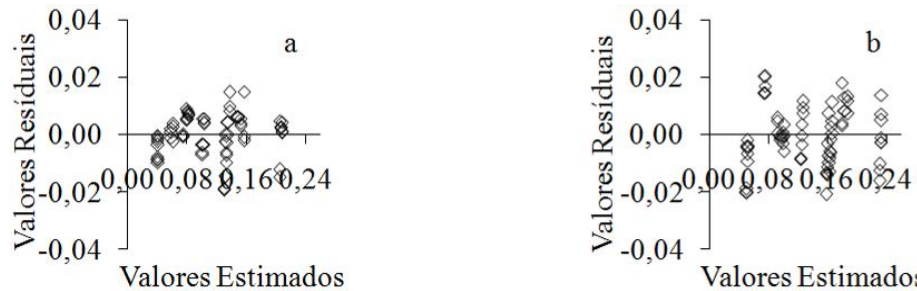
T (°C)	Parâmetros	Estimativas dos parâmetros							
		$\Omega$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_5$	$w_6$	$w_7$
30	$a_1$	0,1655	-	0,1537	0,1577	0,1590	-	-	-
	$b_1$	0,6713	0,5843	-	0,6262	0,6389	0,5777	-	-
	$c_1$	0,0626	0,0752	0,0720	-	0,0657	0,0783	0,0786	-
	$d_1$	9,0636	5,8778	6,6745	7,6997	-	-	-	-
35	$a_2$	0,1527	-	0,1513	0,1549	0,1503	-	-	-
	$b_2$	0,6025	0,5851	-	0,6153	0,5915	0,5892	-	-
	$c_2$	0,0762	0,0789	0,0774	-	0,0775	0,0775	0,0776	-
	$d_2$	7,4765	6,9046	7,2506	7,7463	-	-	-	-
40	$a_3$	0,1345	-	0,1467	0,1411	0,1432	-	-	-
	$b_3$	0,5114	0,5921	-	0,5473	0,5534	0,5996	-	-
	$c_3$	0,0814	0,0682	0,0702	-	0,0756	0,0652	0,0650	-
	$d_3$	5,4311	7,4013	6,7497	5,9568	-	-	-	-
30, 35 e 40	A	-	0,1494	-	-	-	0,1497	0,1496	0,1504
	B	-	-	0,5932	-	-	-	0,5883	0,5921
	C	-	-	-	0,0729	-	-	-	0,0736
	D	-	-	-	-	6,9127	6,7073	6,6803	6,8549
	SQR	0,0034	0,0037	0,0036	0,0035	0,0035	0,0038	0,0038	0,0040

**Tabela 11.** Parâmetros do modelo completo ( $\Omega$ ), dos modelos com restrição ( $w_i$ ) e a soma dos quadrados residuais (SQR) para o modelo de Peleg no processo de dessorção.

T (°C)	Parâmetros	Estimativas dos parâmetros							
		$\Omega$	$w_1$	$w_2$	$w_3$	$w_4$	$w_5$	$w_6$	$w_7$
30	$a_1$	0,1973	-	0,1812	0,1932	0,1887	-	-	-
	$b_1$	0,6386	0,5560	-	0,6202	0,6051	0,5481	-	-
	$c_1$	0,0599	0,0769	0,0741	-	0,0656	0,0799	0,0806	-
	$d_1$	7,1128	4,6058	5,0756	6,5537	-	-	-	-
35	$a_2$	0,1698	-	0,1823	0,1783	0,1746	-	-	-
	$b_2$	0,4967	0,5286	-	0,5324	0,5149	0,5319	-	-
	$c_2$	0,0751	0,0679	0,0631	-	0,0715	0,0661	0,0675	-
	$d_2$	4,7914	5,5140	5,9351	5,4055	-	-	-	-
40	$a_3$	0,1737	-	0,1718	0,1694	0,1755	-	-	-
	$b_3$	0,5694	0,5857	-	0,5516	0,5764	0,5887	-	-
	$c_3$	0,0595	0,0557	0,0613	-	0,0581	0,0543	0,0533	-
	$d_3$	5,0857	5,5096	4,9288	4,7753	-	-	-	-
30, 35 e 40	A	-	0,1775	-	-	-	0,1774	0,1769	0,1790
	B	-	-	0,5600	-	-	-	0,5542	0,5622
	C	-	-	-	0,0647	-	-	-	0,0663
	D	-	-	-	-	5,3971	5,1298	5,0333	5,3623
	SQR	0,0058	0,0060	0,0060	0,0059	0,0059	0,0061	0,0063	0,0072

**Tabela 12.** Erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.) do modelo de Peleg ajustado aos teores de água de equilíbrio dos grãos de pimenta bode obtidos por adsorção e dessorção para a faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C).

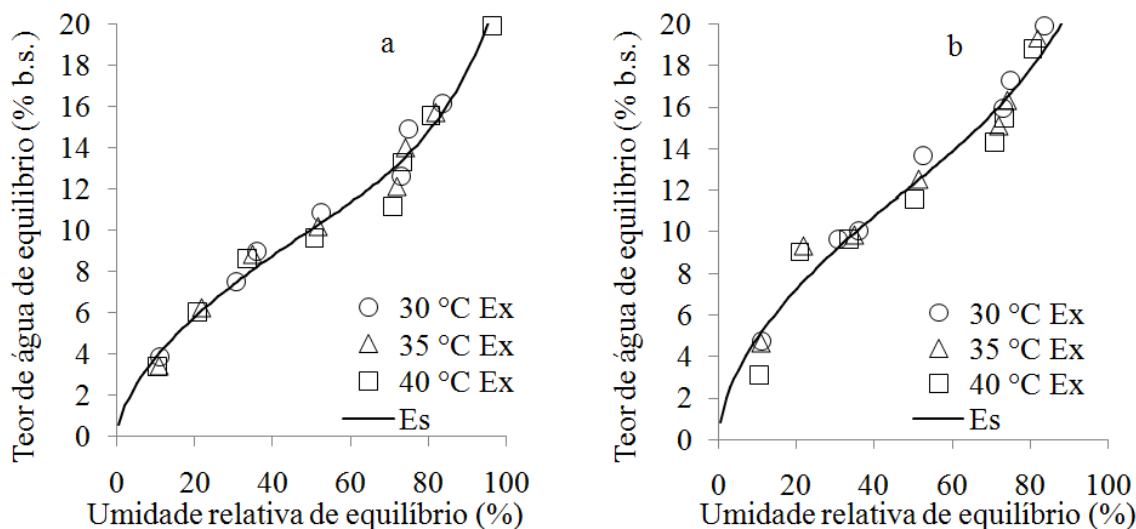
Exp.	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.
Ad.	97,85	6,28	0,0076	$5,85 \cdot 10^{-5}$	Al.
De.	96,83	8,64	0,0103	$1,07 \cdot 10^{-4}$	Al.



**Figura 2.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Peleg para as isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%).

As curvas de adsorção e de dessorção estimadas pelo modelo de Peleg, com os parâmetros recomendados pela técnica de identidade dos modelos, ainda mantém o formato sigmoidal tipo II, segundo Brunauer et al. (1838) e Peleg (1993) (Figura 3a e 3b). Desta forma, verifica-se, na faixa de umidade relativa de equilíbrio (URE) entre 61 e 70%, que o

teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ), obtido por adsorção, variou entre 11,33 e 12,81% b.s.; e o  $X_e$ , alcançado por dessorção, variou entre 14,0 e 15,6% b.s. (Figura 3a e 3b). Segundo Chenlo et al. (2005), esta condição possibilita a proliferação de microrganismos, sendo eles: os fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*, os mais resistentes à faixa de 61 a 70% de umidade relativa do ar, os quais são uns dos responsáveis pela deterioração dos grãos. Portanto, sugere-se para as condições de armazenamento dos grãos de pimenta bode, que os valores de URE sejam inferiores à faixa de 61 a 70%, para evitar o crescimento microbiano e, possivelmente, a produção de micotoxinas (DITCHFIELD, 2000).



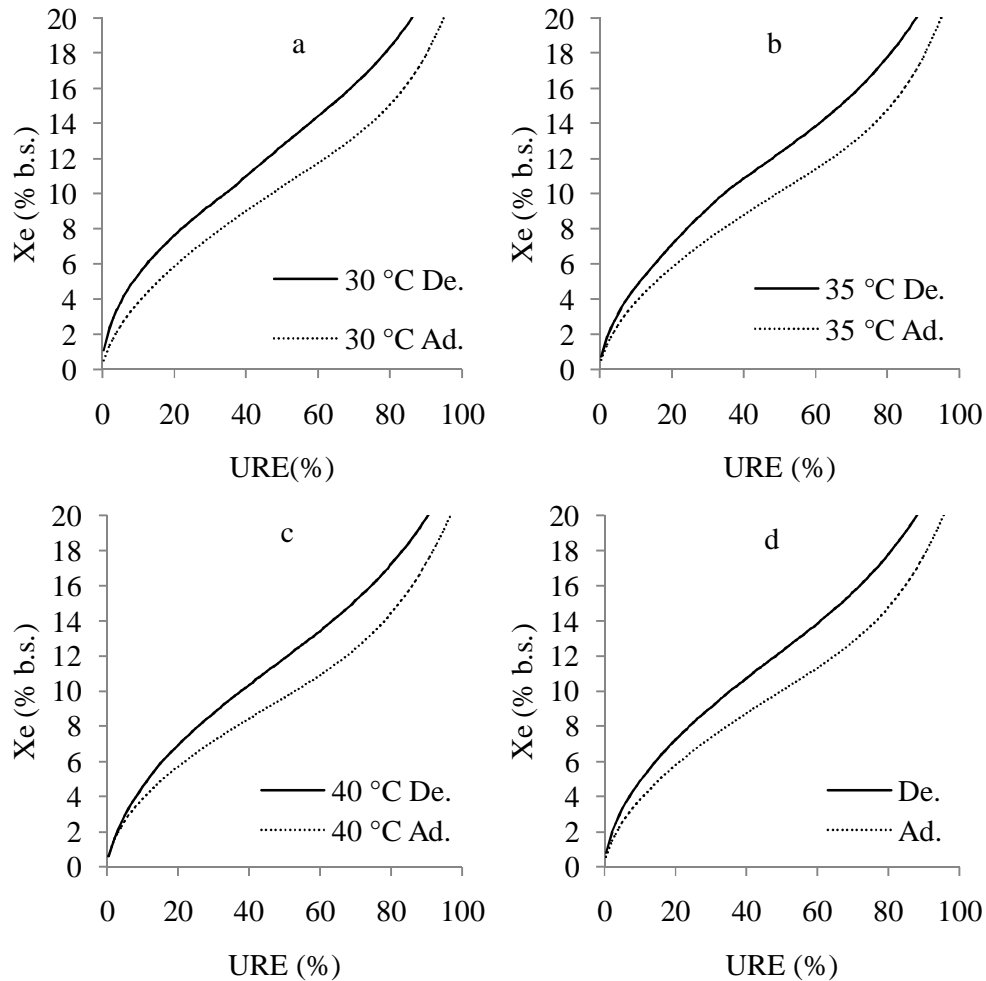
**Figura 3.** Isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) estimadas (Es) pelo modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais (Ex) para a faixa de temperatura (30, 35 e 40 °C).

### 2.5.3 Histerese

É possível observar que as curvas de dessorção estão acima da adsorção, cujo fato é comum para os grãos (Figura 4a, 4b, 4c e 4d). Isto também foi observado na ervilha (CHEN, 2003), no milho (SAMAPUNDO et al., 2007) e na quinoa (MIRANDA et al., 2012). Explica-se este fenômeno devido à diferença no comportamento dos capilares e a estrutura dos grãos, que adsorvem ou dessorvem água até que as pressões de vapor do ar ambiente de sorção e do grão permaneçam em equilíbrio (PARK et al., 2008). A 25% de umidade relativa de equilíbrio (URE) a diferença entre os teores de água ( $X_e$ ) de dessorção e adsorção dos grãos de pimenta bode é de 1,80, 1,54 e 1,42%, para as temperaturas de 30, 35 e 40 °C respectivamente. Assim, ocorre para a URE a 75% (3,13, 2,89 e 2,78% para 30, 35 e 40 °C respectivamente), indicando que as diferenças entre o  $X_e$  dos grãos de pimenta bode reduzem com o aumento da temperatura (Figura 4a, 4b e 4c). Este caso também foi relatado por Miranda et al. (2012), para os grãos de quinoa nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 10 e 97%. Evidencia-se, diante do exposto, que a redução da histerese com o aumento da temperatura ocorre, provavelmente, devido ao encolhimento das paredes dos capilares e a redução da capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre a proteína, carboidratos e a água, mencionado por Samapundo et al. (2007).

A aplicação prática da histerese está relacionada com a estabilidade do teor de água do grão, durante o armazenamento (AVIARA et al., 2005). Verifica-se, como exemplo, que o grão de pimenta bode submetido à secagem em até 9,1% b.s. tem a probabilidade de manter este valor com a URE entre 30,0 e 42,8%, para as temperaturas de 30 a 40 °C (Figura 4d).

Esta variação de URE observado, na histerese, pode representar uma faixa de proteção contra o ganho de água no grão, enquanto armazenado (SANDER et al., 2005).



**Figura 4.** Histerese estimada pelo modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais do teor de água (Xe) dos grãos de pimenta bode nas temperaturas de 30 (a), 35 (b), 40 (c) e 30 a 40 °C (d) e umidade relativa de equilíbrio do ar (URE) entre 10,54 e 97,27%.

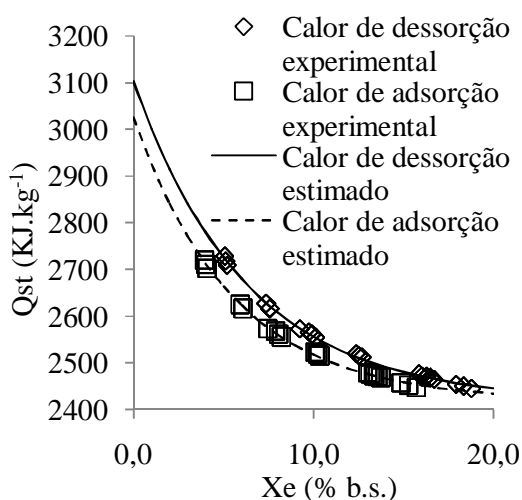
#### 2.5.4 Calor isostérico integral de sorção

O valor do calor isostérico integral de dessorção obtido variou de 2422,70 a 2728,38  $\text{kJ kg}^{-1}$ , para os teores de água de equilíbrio entre 21,32 e 3,14% b.s. (Figura 5), e os valores de 2422,43 a 2719,48  $\text{kJ kg}^{-1}$  para os teores de água de equilíbrio entre 24,73 e 3,04% b.s. no processo de adsorção (Figura 5). Nota-se que, durante o aumento do teor de água, o calor isostérico integral de dessorção é maior que o calor isostérico integral de adsorção (Figura 5). Este procedimento foi ressaltado por Miranda et al. (2012). Ao calcular o calor isostérico para grãos de quinoa, nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C, Miranda et al. (2012) consideraram que a redução da diferença entre o calor isostérico integral de adsorção e de dessorção, mais o aumento do teor de água de equilíbrio, pode ser atribuída como resultado das mudanças, na estrutura molecular dos grãos relacionados aos sítios hidrofílicos.

De acordo com Samapundo et al. (2007), o calor de adsorção representa a energia liberada na sorção da água no grão, enquanto o calor de dessorção representa a energia

necessária para quebra das forças intermoleculares entre a água e a estrutura do grão. Outrossim, é possível conferir a ocorrência da redução do calor isostérico para difusão de água entre o grão e o ar ambiente de sorção, com o aumento do teor de água (Figura 5). Tal caso também foi observado com os grãos de pimenta cumari amarela por Ferreira et al. (2011). A redução do calor isostérico integral de sorção com o aumento do teor de água está relacionado com a formação de camadas de água no interior dos grãos (SMANIOTTO et al., 2012). A água que consiste no preenchimento dos capilares é considerada como água solvente, uma vez que a sua intensidade de ligação é menor do que a água de quimissorção dos sítios hidrofílicos e, por isso, seu escoamento exige menos calor, conforme representado nos estágios iniciais de dessorção e finais de adsorção (SAMAPUNDO et al., 2007).

Os valores obtidos do calor isostérico integral ( $Q_{st}$ ) de adsorção e de dessorção foram superiores ao calor latente de vaporização da água livre ( $L'$ ) (2418,550 kJ kg<sup>-1</sup>) (Figura 5). Segundo Miranda et al. (2012), este evento indica que a energia de ligação entre a água e os sítios de sorção do grão é maior que a energia de ligação entre as moléculas de água. Logo, quando o teor de água está elevado, o valor de  $Q_{st}$  fica mais próximo de  $L'$ , indicando a presença de água livre no grão (SAMAPUNDO et al., 2007; FERREIRA et al., 2011). Nesta condição, a difusão da massa de água ocorre com maior facilidade, à maneira de água livre do que a água de quimissorção, necessitando de menos energia (GONELI et al., 2010).



**Figura 5.** Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de adsorção e dessorção ( $Q_{st}$ ) em função do teor de água de equilíbrio ( $X_e$ ) dos grãos de pimenta bode.

As equações do calor isostérico integral para adsorção e para dessorção apresentaram ajustes satisfatórios por  $R^2$  acima de 96%;  $P$  menor que 10% (1,57 para adsorção e 1,58 para dessorção); e  $SE$  reduzidos (0,49 para adsorção e dessorção) (Tabela 12). Baseando-se nestes critérios estatísticos, as equações podem ser recomendadas para o cálculo do calor isostérico integral de sorção dos grãos de pimenta bode, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio, entre 10,54 e 97,27%.

**Tabela 13.** Ajuste da equação do calor isostérico integral de sorção ( $Q_{st}$ ) aos processos de adsorção (Ad.) e dessorção (De.) para grãos de pimenta bode.

Exp.	Equação		$R^2$ (%)	$P$ (%)	$SE$
Ad.	$Q_{st}=607,1057.exp(-18,1115.Xe)+ 2418,550$	(22)	99,85	1,57	0,49
De.	$Q_{st}=863,8763.exp(-16,0158.Xe)+ 2418,550$	(23)	99,83	1,59	0,49

\*Parâmetros a e b significativos a 5% de intervalo de confiança pelo teste t.

## **2.6 CONCLUSÃO**

O modelo de Peleg foi recomendado para descrever a adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode para toda faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C).

O calor isostérico de dessorção é maior que o calor isostérico de adsorção e reduz com o aumento do teor de água.



## 2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASABE (AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS). **ASAE S352.3 Moisture measurement-ungrounded grains and seeds**, ASAE standards. v. 469. St. Joseph: ASABE, 1994, 2p.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; AREGBESOLA, O.A.; ADEDEJI, M.A. Moisture sorption isotherms of sorghum malt at 40 and 50°C. **Journal Food Engineering**. Davis, v.42, n. 2, p. 290 -301. 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of American Chemistry Society**, Salt Lake City, v. 60, n. 1, p. 309-312, 1938.

CHEN, C. Moisture sorption isotherms of pea seeds. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 58, n. 1, p. 45-51, 2003.

CHENLO, F.; MOREIRA, R.; CHAGURI, L.; SANTOS, F. Isotermas de desorción de pimientos de padrón (*Capsicum annuum* L. Var. *Longum*). **Ciencia y Tecnología Alimentaria**, Reynosa, v. 5, n. 1, p. 18-24, 2005.

CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Obtenção e modelagem das isotermas de dessecção e do calor isostérico de dessecção para grãos de trigo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 39-48, 2005.

CORRÊA, P. C.; JÚNIOR, P. C. A.; RIBEIRO, D. M.; SILVA, F. S. Equilíbrio higroscópico de milho, alpiste e painço: Obtenção e modelagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p. 162-167, 2006.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. Isotermas de dessecção e calor isostérico dos frutos de crumbe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 4, p. 412-418, 2013.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para medida da atividade de água**. 2000. 195 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.

FERREIRA, S. C. DE S.; SILVA, H. W. DA; RODOVALHO, R. S. Isoterma de dessecção e calor latente de vaporização da semente de pimenta cumari amarela (*Capsicum chinense* L.). **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 13, n. 18, p. 7-16, 2011.

FREITAS, R. A.; NASCIMENTO, W. M.; CARVALHO, S. I. C. Produção. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B.. **Pimenta *Capsicum***. 1. ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 173-188.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASABE**, St. Joseph, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.

HENZ, G. P.; MORETTI, C. L. Colheita e pós-colheita. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Pimenta Capsicum**. 1. ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 149-157.

JEON G.; CHOI, Y.; LEE, S.; KIM, Y.; OH, M.; JEONG, H.; LEE, J. Antioxidant and antiproliferative properties of hot pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds. **Journal of Food Biochemistry**, Malden, v. 36, n. 5, p. 595-603, 2012.

LI, G.; SONG, C.; YOU, J.; SUN, Z.; XIA, L.; SUO, Y. Optimisation of red pepper seed oil extraction using supercritical CO<sub>2</sub> and analysis of the composition by reversed-phase HPLC-FLD-MSMS. **International Journal of Food Science and Technology**, Cambridge, v. 46, n. 1, p. 44-51, 2011.

MIRANDA, M.; VEGA-GÁLVEZ, A.; SANDERS, M.; LÓPEZ, J.; LEMUS-MONDACA, R.; MARTÍNEZ, H.; DI SCALA, K. Modelling the water sorption isotherms of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.) and determination of sorption heats. **Food Bioprocess Technology**, Gewerbestrasse, v. 5, n. 5, p. 1686-1693, 2012.

OLIVEIRA, J. R.; CAVALCANTI MATA, M. E. R.; DUARTE, M. E. M. Isotermas de dessorção de grãos de feijão macassar verde (*Vigna unguiculata* (L.) Walpers), variedade sempre-verde. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 6, n. 1, p.61-70, 2004.

PARK K, J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; FABBRO, I. M. D. Considerações termodinâmicas das isotermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 10, n. 1, p.83-94, 2008.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, College Station, v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RIBEIRO, D. M. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Ciência Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 26, n. 3, p. 626-631, 2006.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não linear. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 50, n. 287, p. 9-26, 2003.

SAMAPUNDO, S.; DEVLIEGHERE, F.; MEULENAER, B.; ATUKWASE, A.; LAMBONI, Y.; DEBEVERE, J. M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 79, n. 1, p. 168-175, 2007.

SANDER, M.; LU, Y.; PIGNATELLO, J. J. A Thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 5, p. 1063-1072, 2005.

SILVA, H. W. DA; RODOVALHO, R. S. Isotermas de dessorção das sementes de pimenta malagueta. **Global Science and Technology**, Rio Verde, v. 5, n. 1, p. 32-39, 2012.

SMANIOTTO, T. A. S.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOUSA, K. A.; CAMPOS, R. C. Isotermas e calor latente de dessorção dos grãos de milho da cultivar AG 7088. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 11, n. 3, p. 312-322, 2012.

SOCORRO, A.; HERNÁNDEZ, E.; CALDERÓN, S.; PENICHET, H. Modelo para curvas isotérmicas de humedad de equilibrio en granes y semillas de interés agrícola. **Revista Cubana de Física**, Calle, v. 24, n. 2, p. 138-143, 2007.

SOGI, D. S.; SHIVHARE, U. S.; GARG, S. K.; BAWA, A.S. Water sorption isotherm and drying characteristics of tomato seeds. **Biosystems Engineering**, Wrest Park, v. 84, n. 3, p. 297–301, 2003.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; COSTA, L. M. Isotermas de dessorção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos dinâmico e estático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 2, p.216–222, 2013.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibria of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 61, n. 3, p. 365–371, 2004.

YANNIOTIS, S.; BLAHOVEC, J. Model analysis of sorption isotherms. **Food Science and Technology**, Zurich, v. 42, n. 10, p. 1688-1695, 2009.

## **3 CAPÍTULO II**

### **CINÉTICA DE SECAGEM DOS GRÃOS DE PIMENTA BODE**

### 3.1 RESUMO

O conhecimento da cinética de secagem dos os grãos de pimenta bode (*Capsicum chinense* L. Jacquin) é um estudo relevante para simulação, que visa manter a qualidade dos grãos como alimento. O objetivo neste trabalho foi avaliar a cinética de secagem nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas. Foram utilizadas estufas de ventilação forçada para analisar a cinética de secagem. Os grãos de pimenta, com teor de água inicial em 31,24% b.s., foram pesados, periodicamente, até atingirem o teor de água de equilíbrio entre 8,21 e 10,50% b.s. Vários modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para caracterizar os processos de secagem, utilizando critérios estatísticos para regressão não linear. A partir do modelo selecionado e da equação de Arrhenius, foram obtidos o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação usada para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Conclui-se que Cavalcanti Mata foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem dos grãos de pimenta bode; o aumento da temperatura do ar de secagem possibilita o aumento da difusividade de água nos grãos ( $2,67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2,89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para 30, 35 e 40 °C), que proporciona a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e mantém entropia negativa.

**Palavras-chave:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, modelagem matemática, Difusão líquida.

### 3.2 ABSTRACT

The knowledge of the kinetics of drying of bode pepper grains (*Capsicum chinense* L. Jacquin) is an important factor for simulation study, which aims to maintain the quality of grain as food. this research has as its objective to determine the drying kinetics of bode pepper grains in different at air temperatures of 30, 35 and 40 °C, and to determine its thermodynamic properties. Chambers of forced ventilation were used for drying kinetic. The pepper grains, with initial moisture content in 31.24% d.b., were periodically weighed until they reached a equilibrium moisture content between 8.21 and 10.21% d.b. during the drying process. Several mathematical models were adjusted to the experimental data in order to describe the drying processes following statistical criteria for non linear regression. The effective diffusion coefficient and the energy of activation used in the calculus of enthalpy, entropy and free energy of Gibbs were obtained from the selected model and the equation of Arrhenius. It conclude that Cavalcanti Mata was the best model to represent the drying kinetics of bode pepper grains; increasing the temperature of the drying air enables the increase the diffusivity of water in the grains ( $2.67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2.89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3.33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  for 30, 35 and 40 °C), which provides reduction the enthalpy, increased Gibbs free energy and entropy remains negative.

**Key-words:** *Capsicum chinense* L. Jacquin, mathematical modeling, Liquid diffusion.

### 3.3 INTRODUÇÃO

Os frutos de pimenta (*Capsicum spp.*) são produzidos em várias regiões brasileiras, sendo os estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná os maiores produtores (PROHORT, 2014).

Na indústria de alimentos, na fase de processamento dos frutos de diversas espécies de pimenta, são obtidos os grãos considerados como subprodutos. Estes grãos constituem uma fonte promissora de compostos bioativos, como os antioxidantes e os ácidos graxos insaturados que podem ser utilizados pelas suas propriedades nutricionais e medicinais (SILVA et al., 2013). Além disto, os grãos de pimenta apresentam propriedades antimicrobianas (JARRET et al., 2013) e potencial como matéria prima para produção de óleo (MATTHÄUS & ÖZCAN, 2009).

Estes grãos precisam ser monitorados, visando manter a sua qualidade. Assim, uma das etapas consiste na redução da água nos grãos, até o alcance de um teor de água adequado para seu armazenamento (CORRÊA et al., 2007). Este processo envolve transferência de calor e massa de água, que pode modificar as atividades biológicas e a estrutura química e física dos grãos, dependendo das condições e métodos de secagem adotados (RESENDE et al., 2010).

Algumas teorias explicam a movimentação da água no interior dos grãos para o ar de secagem: a difusão líquida, a difusão capilar, a difusão na superfície, o fluxo hidrodinâmico, a difusão de vapor e a difusão térmica (COSTA et al., 2011).

Compreende-se que a cinética de secagem é uma análise sobre o comportamento da transferência de massa entre os grãos e o agente de secagem, que contribui para informações sobre o comportamento de cada tipo de grãos durante o processo (SIQUEIRA et al., 2012). Este processo envolve a difusão da água presente, em camada delgada de grãos, submetida a determinadas temperaturas do ar, velocidade superficial, umidade relativa do ar de secagem e o ajuste de modelos matemáticos que, posteriormente, permitem estimar o comportamento da água no grão (BARROZO et al., 2004).

Os modelos matemáticos usados para descrever a secagem em camada delgada podem ser os teóricos, empíricos ou semi empíricos (FARIA et al., 2012). Nos modelos empíricos, não existem indicadores para o fenômeno de energia e transporte de água nos grãos. Entretanto, conseguem representar os fenômenos por se ajustarem satisfatoriamente aos dados experimentais obtidos (BARROZO et al., 2004), como os modelos de Henderson modificado e Page modificado.

Muitos modelos vêm sendo estudados para diversos tipos de grãos, visando simulação, alterações de equipamentos e projetos de sistemas de secagem. Santos et al. (2012) determinaram as curvas de secagem para grãos de pimenta malagueta, utilizando câmaras de secagem nas temperaturas de 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C no período de 60 min, para o ajuste dos modelos de Henderson e Pabis, Newton e Resíduos. Já, Kozanoglu et al. (2006) demonstraram a viabilidade do processo de secagem em leito fluidizado a vácuo e super aquecido (90, 100 e 110 °C), com grãos de pimenta chilli, e utilizaram seu próprio modelo matemático para ajuste dos dados experimentais. Kozanoglu et al. (2006) e Santos et al. (2012) também verificaram, em seus estudos, que o aumento da temperatura preconiza o aumento da taxa de secagem e a redução do teor de água final nos grãos, por conta da redução dos sítios ativos. Os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais obtidos, também são capazes de prever este fato, em função da variação de temperatura (BARROZO et al., 2004).

O cálculo do coeficiente de difusão efetivo dos grãos tem sido realizado por muitos pesquisadores, baseando-se na segunda lei de Fick, que relaciona o coeficiente de difusão do grão com o ar de secagem (COSTA et al., 2011). O modelo de difusão envolve a razão do teor de água, o período de secagem obtido e os eixos ortogonais dos grãos, quando não possuem dimensões significativas (FARIA et al., 2012).

O coeficiente de difusão efetivo é uma variável da equação de difusão líquida que descreve a velocidade da saída de água do grão (RESENDE et al., 2011); ilustrando, assim, a intensidade do fenômeno de transporte da água no interior para a periferia do grão (GONELI et al., 2007). A linearidade do coeficiente de difusão com a temperatura do ar de secagem presume que há um controle de todo o processo de difusão da água. O efeito contrário indica uma possível interferência das condições externas de secagem (CORRÊA et al., 2007).

A energia de ativação pode ser definida como a superação das moléculas de água a uma barreira de energia, durante a sua migração no interior do grão (CORRÊA et al., 2007). Segundo Jangam et al. (2010), a energia de ativação representa a dificuldade de remover a água do grão, definição semelhante ao calor isostérico das isotermas de sorção. Neste caso, quanto menor a energia de ativação, maior será a velocidade com que a água será removida dos grãos (RESENDE et al., 2011).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas tem sido importante fonte de informação para cálculo da energia requerida no processo de secagem (CORRÊA et al., 2010). As mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia, que ocorre entre a interação das moléculas de água com os constituintes do grão, durante os processos de sorção. Já a entropia está associada com o arranjo espacial da relação água-grão, caracterizando o grau de ordem ou desordem existente (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Por outro lado, a energia livre de Gibbs representa a afinidade do grão pela água, por ser a energia requerida à transferência das moléculas de água em estado de vapor para o ar ou para o grão (CORRÊA et al., 2010).

Diante do exposto, o objetivo neste trabalho foi avaliar a cinética de secagem dos grãos de pimenta bode, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas.



### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Fisiologia Vegetal do Instituto Federal (IF) Goiano, no *Campus* da cidade de Ceres, no Estado de Goiás, região do Centro-Oeste do Brasil.

#### 3.4.1 Preparo das amostras

Os frutos de pimenta bode foram coletados em dezembro de 2012, nas pimenteiros cultivadas no campo experimental do IF, quando apresentaram coloração vermelha, indicando maturidade de colheita (RIBEIRO & HENZ, 2008) e teor de água dos grãos próximo a 50% base seca (b.s.). Posteriormente, os grãos foram extraídos, de forma manual, com auxílio de um estilete e pinça. Em seguida, os grãos permaneceram em repouso, em ambiente ventilado por 12 h, para redução da água superficial. Foram coletados aproximadamente 0,6 kg de frutos para a extração de 0,16 kg de grãos.

#### 3.4.2 Cinética de secagem

O lote de grãos com teor de água próximo a 31,24% b.s. foi dividido em 3 amostras para cada temperatura do ar de secagem. Cada amostra foi dividida em 4 subamostras de 13 g, formando uma camada delgada de espessura equivalente a do grão. As subamostras foram depositadas em placas de material plástico, sem perfuração com  $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$  de superfície. As placas contendo subamostras foram submetidas ao ar de secagem, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C, e umidade relativa do ar de 43, 34 e 22%, respectivamente. A secagem foi realizada em três estufas de circulação de ar forçado modelo Solab SL 225, e velocidade do ar em  $0,3 \text{ m s}^{-1}$ , conforme a metodologia apresentada por Siqueira et al. (2012). A massa dos grãos foi avaliada periodicamente, em intervalos de 20 min, até atingir massa constante, com variação inferior a 0,001 g determinado por meio de três pesagens consecutivas, indicando equilíbrio higroscópico (ZARE et al., 2012). O monitoramento da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem foi realizado por um psicrômetro digital PY 5000, com os sensores instalados próximo à camada delgada de grãos (CAN, 2007). O teor de água dos grãos em base seca (b.s.) foi determinado, antes e após a secagem, utilizando estufa a  $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 h com 3 repetições (ASABE, 1994).

A determinação da taxa de redução de água (TRA) dos grãos de pimenta bode foi realizada com as massas das subamostras obtidas, durante a cinética de secagem, conforme representado por Rafiee et al. (2009) (Equação 22).

$$\text{TRA} = \frac{\text{Ma}_0 - \text{Ma}_i}{\text{Ms} \cdot (t_i - t_0)} \quad (22)$$

Em que: TRA – taxa de remoção de água ( $\text{kg} (\text{kg h})^{-1}$ );  $\text{Ma}_0$  – massa de água total anterior, kg;  $\text{Ma}_i$  – massa de água total atual, kg; Ms – massa seca, kg;  $t_0$  – tempo total de secagem anterior, h;  $t_i$  – tempo total de secagem atual, h.

### 3.4.3 Procedimento estatístico

Modelos empíricos utilizados em pesquisas relacionadas à cinética de secagem de grãos foram ajustados, aos dados experimentais, para representar as curvas de secagem (Tabela 14). O ajuste foi realizado, por regressão não linear, com interação pelo método de Gauss-Newton.

**Tabela 14.** Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água para grãos submetidos à secagem

Descrição	Modelo	Referências
Aproximação da Difusão	$RX=a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k.b.t)$	(23) OLIVEIRA et al., 2012a
Cavalcanti Mata	$RX=a.exp(-k.t^b)+c.exp(-k.t^d)+m$	(24) SILVA et al., 2012
Dois Termos	$RX=a.exp(-k.t)+b.exp(-c.t)$	(25) SIQUEIRA et al., 2012
Exponencial de Dois Termos	$RX=a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-k.a.t)$	(26) COSTA et al., 2011
Henderson e Pabis	$RX=a.exp(-k.t)$	(27) FARIA et al., 2012
Henderon e Pabis modificado	$RX=a.exp(-k.t)+b.exp(-c.t)+d.exp(-m.t)$	(28) SIQUEIRA et al., 2012
Logaritmo	$RX=a.exp(-k.t)+b$	(29) FARIA et al., 2012
Logistic	$RX=a.b.exp(k.t)$	(30) RAFIEE et al., 2009
Midili	$RX=a.exp(-k.t^b)+c.t$	(31) COSTA et al., 2011
Midili modificado	$RX=exp(-k.t^n)+a.t$	(32) OLIVEIRA et al., 2012b
Newton	$RX=exp(-k.t) + c$	(33) OLIVEIRA et al., 2012a
Page	$RX=exp(-k.t^n)$	(34) RESENDE et al., 2008
Page modificado	$RX=exp(-k.t^n)$	(35) ZARE et al., 2012
Thompson	$RX=exp[-(a-((a^2)+4.b.t)^{0,5})/(2.b)]$	(36) RAFIEE et al., 2009
Verma	$RX=-a.exp(-k.t)+(1-a).exp(-b.t)$	(37) CORRÊA et al., 2010
Wang e Singh	$RX=1+(a.t)+(b.t^2)$	(38) OLIVEIRA et al., 2012a

Em que: RX – razão do teor de água do grão, adimensional; t – tempo de secagem, horas; k – coeficiente de secagem; a, b, c, d; e m – constantes dos modelos.

Na seleção dos melhores modelos, para representar a cinética de secagem dos grãos de pimenta bode, foram considerados a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 5% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação ajustado pelo modelo ( $R^2$ ), o erro médio relativo (P) (Equação 39), o erro médio estimado (SE) (Equação 40), o teste do qui-quadrado (Equação 41) e a distribuição dos resíduos. Esses

parâmetros foram também, utilizados pelos autores Gely & Santalla (2007), Rafiee et al. (2009) e Sousa et al. (2011). Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o  $R^2$  mais próximo à unidade, P inferior a 10%, valor de SE mais reduzido (COSTA et al., 2011). O menor valor de  $\chi^2$  calculado entre os modelos, foi obtido em função do nível de significância ( $\alpha=0,05$ ) e do número de graus de liberdade (GLR) (OLIVEIRA et al., 2012a). A análise do comportamento dos resíduos foi considerada aleatória, quando fosse observado uma distribuição uniforme entre os eixos dos resíduos e o período de secagem (DIÓGENES et al., 2013).

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (39)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (40)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (41)$$

Em que: P – erro médio relativo em %; SE – erro médio estimado; n – número de casos; Y – valor experimental;  $\hat{Y}$  – valor estimado; GLR – grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo);  $\chi^2$  – qui-quadrado.

#### 3.4.4 Cálculo do coeficiente de difusão efetivo

O volume (Equação 42), a circularidade (Equação 43) e a esfericidade (Equação 44) do grão de pimenta foram calculados, com a medição dos três eixos ortogonais em 50 grãos, mais auxílio de um paquímetro analógico com precisão de  $10^{-5}$  m (SANTOS et al., 2009). Posteriormente, foi calculada a área superficial do grão, baseando-se em Oliveira et al. (2012a) (Equações 45 e 46).

$$V_g = \pi \frac{A.B.C}{6} \quad (42)$$

$$C_i = \left( \frac{A}{B} \right) \cdot 100 \quad (43)$$

$$E_s = \left[ \frac{(A.B.C)^{\frac{1}{3}}}{A} \right] \cdot 100 \quad (44)$$

$$D_g = (A.B.C)^{\frac{1}{3}} \quad (45)$$

$$S = \pi \cdot D_g \quad (46)$$

Em que:  $V_g$  – volume do grão,  $m^3$ ; A – maior eixo do grão, m; B – eixo intermediário do grão, m; C – menor eixo do grão, m;  $C_i$  – circularidade, %;  $E_s$  – esfericidade, %;  $D_g$  – diâmetro geométrico médio, m; S – área superficial,  $m^2$ .

O ajuste do modelo da difusão líquida para forma geométrica de placa plana (Equação 47), aos dados experimentais da secagem dos grãos de pimenta bode, foi realizado para a determinação do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ), com a aproximação de 8 termos. A área superficial do grão e o volume foram mantidos constantes ao longo da secagem (OLIVEIRA et al., 2012a).

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2.n+1)^2} \cdot \exp \left[ -\frac{(2.n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4} \left( \frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (47)$$

Em que:  $RX$  – razão de água, adimensional;  $X$  – teor de água do grão, b.s.;  $X_i$  – teor de água inicial do grão, b.s.;  $X_e$  – teor de água de equilíbrio do grão, b.s.;  $D_{ef}$  – coeficiente de difusão efetivo,  $m^2s^{-1}$ ;  $n$  – número de casos (termos);  $t$  – tempo, s.

A relação entre o aumento do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) e o aumento da temperatura do ar de secagem foi realizada pelo modelo de Arrhenius (FARIA et al., 2012) (Equação 48).

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R \cdot T_a} \right] \quad (48)$$

Em que:  $D_0$  – fator pré-exponencial,  $m s^{-1}$ ;  $E_a$  – energia de ativação,  $J mol^{-1}$ ;  $R$  – constante universal dos gases,  $8,314 J (mol K)^{-1}$ ;  $T_a$  – temperatura absoluta, k.

A obtenção dos coeficientes do modelo de Arrhenius foi realizada com a aplicação do logaritmo (Equação 49) (RESENDE et al., 2008).

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_a} \quad (49)$$

### 3.4.5 Cálculo das propriedades termodinâmicas

A determinação das propriedades termodinâmicas da secagem dos grãos de pimenta bode foi realizada pelo método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009) e Corrêa et al. (2010). Foram realizados os cálculos da entalpia ( $\Delta H$ ), (Equação 50); a entropia ( $\Delta S$ ), (Equação 51); e a energia livre de Gibbs, ( $\Delta G$ ) (Equação 52).

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_a \quad (50)$$

$$\Delta S = R \cdot \left[ \ln(D_0) - \ln \left( \frac{k_B}{h_p} \right) - \ln(T_a) \right] \quad (51)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \cdot \Delta S \quad (52)$$

Em que:  $\Delta H$  – entalpia,  $J mol^{-1}$ ;  $\Delta S$  – entropia,  $J mol^{-1}$ ;  $k_B$  – constante de Boltzmann,  $1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$ ;  $h_p$  – constante de Planck,  $6,626 \cdot 10^{-34} J s^{-1}$ ;

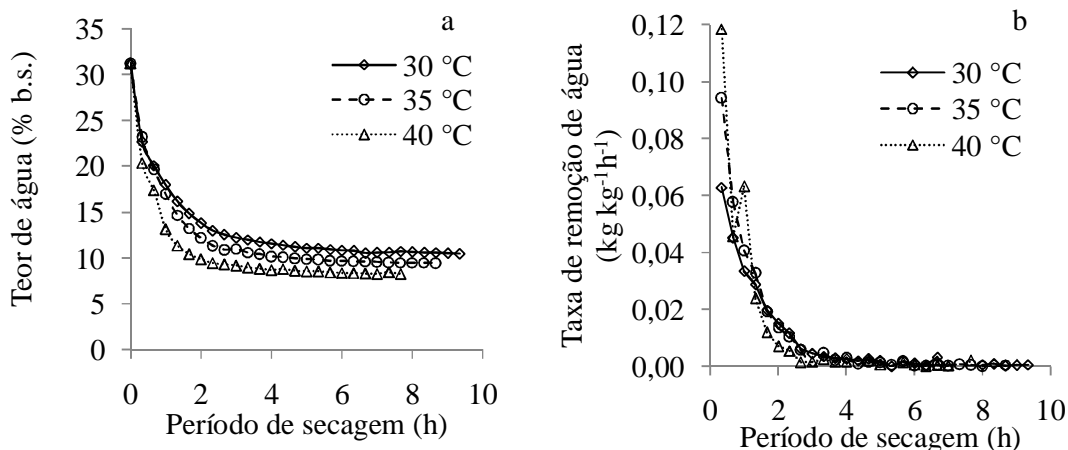
### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de água dos grãos de pimenta bode foi reduzido de 31,24% b.s., até 10,50; 9,95; e 8,21% b.s., sob as temperaturas de 30, 35 e 40 °C, respectivamente (Figura 6a). As temperaturas, a umidade relativa do ar de secagem e o período de exposição dos grãos nestas condições, até o alcance do equilíbrio higroscópico, foram eficientes para a redução da água livre e solvente, o que inviabiliza a proliferação de fungos (JANGAM et al., 2010). Portanto, a secagem com as temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C contribui para manter a qualidade física, química e nutricional dos grãos de pimenta bode.

O aumento da temperatura do ar de secagem possibilita maior redução da água no grão, devido ao acréscimo do gradiente de potencial hídrico existente entre o grão e o ar. O mesmo comportamento foi constatado por Sousa et al. (2011), para os grãos de nabo forrageiro; Faria et al. (2012) para crambe e Siqueira et al. (2012), para pinhão manso.

Os períodos de secagem dos grãos de pimenta bode foram de 9 h e 20 min; 8 h e 40 min; e de 7 h e 40 min, respectivamente, sob as temperaturas de 30, 35 e 40 °C (Figura 6a). Segundo Siqueira et al. (2012), o aumento da temperatura possibilita a redução do tempo de secagem dos grãos, porque a diferença entre a pressão de vapor do ar de secagem e do grão aumenta com a temperatura, proporcionando maior redução de água em menor período.

A redução da água no grão, durante o período de secagem, também pode ser observada pela taxa de redução de água (TRA) (Figura 6b). Verifica-se que as maiores TRA dos grãos de pimenta bode foram de 0,063; 0,095 e 0,119 kg kg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> sob temperaturas de 30, 35 e 40 °C, respectivamente. A TRA reduz, continuamente, até se tornar estável (Figura 6b), pois com a redução da água livre e solvente se torna mais lento e mais árduo a migração da água do interior para a superfície do grão (JANGAM et al., 2010). Este comportamento indica que a difusão é o maior mecanismo físico provável, que rege o movimento da água nas camadas delgadas (RAFIEE et al., 2009).



**Figura 6.** Dados experimentais da secagem em três níveis de temperatura do ar (30, 35 e 40 °C) (a); e taxa de remoção de água (kg (kg h<sup>-1</sup>)) dos grãos de pimenta bode submetidos à cinética de secagem (b).

Em relação ao ajuste dos parâmetros dos modelos aos dados experimentais de secagem, todos apresentaram o R<sup>2</sup> próximo à magnitude, com exceção do modelo de Wang e

Singh, que apresentou os menores valores de 47,14; 45,75 e 67,94% para as temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C respectivamente (Tabela 15). Os modelos de Aproximação da difusão, Cavalcanti Mata e Henderson e Pabis modificado obtiveram P abaixo de 10%, para as temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C (Tabela 15), indicando ajuste adequado com base neste critério (FARIA et al., 2012). Entre estes modelos, Cavalcanti Mata apresentou os menores valores de SE (Tabela 15).

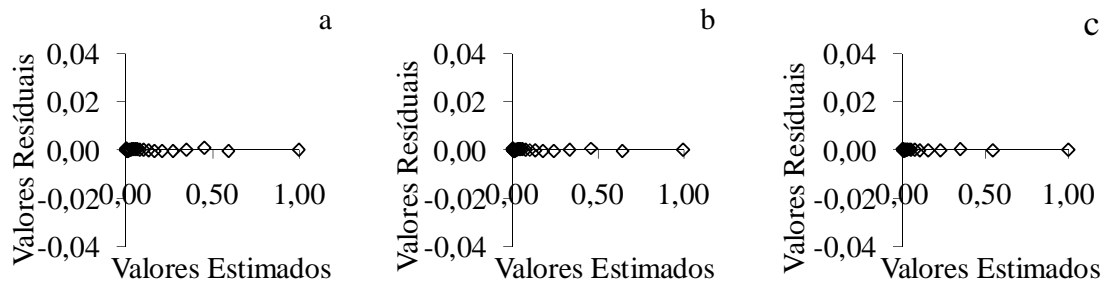
Quanto ao  $\chi^2$  calculado, todos os modelos analisados apresentaram valores reduzidos (Tabela 15), sugerindo ajuste adequado, pois quanto menor o valor do  $\chi^2$  calculado, melhor é o ajuste do modelo (OLIVEIRA et al., 2012a).

A respeito do comportamento dos resíduos, o modelo de Cavalcanti Mata apresentou a distribuição aleatória para todas as temperaturas (Tabela 15, Figura 7 e Anexo B) (BARROZO et al., 2004). Diante dos procedimentos estatísticos, Cavalcanti Mata é o modelo mais recomendado para representar a cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. O modelo de Cavalcanti Mata também foi recomendado por Silva et al. (2012), para grãos de algaroba submetidos à secagem em camada delgada, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, utilizando secador experimental. Para os grãos de pimenta bode, os modelos de Newton, Henderson e Pabis apresentaram os valores de P acima de 10% e distribuição dos resíduos tendenciosa em todas as temperaturas (Tabela 15, Figura 7 e Anexo B). Nos estudos de Santos et al. (2012), os modelos de Newton, Henderson e Pabis apresentaram os melhores ajustes para os grãos de pimenta malagueta, nas temperaturas de 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C, empregando estufa de circulação forçada. Estas diferenças, na recomendação dos modelos empíricos, para os grãos de pimenta bode e para grãos de pimenta malagueta por Santos et al. (2012), ao fenômeno de secagem, estão, provavelmente, relacionadas às diferentes condições de temperatura do ar de secagem, umidade relativa do ar de secagem, métodos e equipamentos, dos componentes químicos dos grãos e seu teor de água, comentado por Resende et al. (2008). Além disso, segundo Sousa et al. (2011), os modelos empíricos são ajustados, a partir de dados obtidos por experimentos em laboratórios, baseados nas condições externas: temperatura e a razão do teor de água. Neste caso, o modelo ajustado se torna exclusivo para o determinado tipo de grão e as condições experimentais de secagem em que foram realizadas (RESENDE et al., 2008). De acordo com Barrozo et al. (2004), um mesmo cultivar ou espécie de grão, quando submetido às distintas temperaturas do ar de secagem e diferentes teores de água, podem proporcionar o ajuste de modelos distintos (BARROZO et al., 2004).

**Tabela 15.** Valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), teste do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) e distribuição dos resíduos (Dist.), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem dos grãos de pimenta bode, obtidos nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C.

Aprox. por Difusão						Cavalcanti Mata				
T (°C)	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.	R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE	$\chi^2$	Dist.
30	99,26	3,7940	0,0205	0,0004	Te	99,57	0,5957	0,0003	0,0001	Al
35	99,81	7,6463	0,0103	0,0001	Te	99,77	0,5170	0,0005	0,0004	Al
40	99,66	1,1031	0,0124	0,0001	Te	99,62	0,7182	0,0003	0,0001	Al
Dois Termos						Exp. De Dois Termos				
30	99,26	3,0353	0,0209	0,0004	Te	99,06	7,2470	0,0231	0,0005	Te
35	99,81	6,1171	0,0105	0,0001	Te	99,81	11,8149	0,0101	0,0001	Te
40	98,03	12,7659	0,0303	0,0009	Te	97,96	21,5823	0,0306	0,0009	Te
Henderson e Pabis						Henderson e Pabis modificado				
30	98,45	9,4874	0,0292	0,0008	Te	99,26	2,1671	0,0218	0,0004	Te
35	99,61	8,3314	0,0146	0,0002	Te	95,66	3,3000	0,0532	0,0028	Te
40	97,10	23,3770	0,0358	0,0012	Te	99,67	4,9692	0,0130	0,0002	Te
Logaritmo						Logistic				
30	98,75	6,2343	0,0267	0,0007	Al	98,45	7,1155	0,0298	0,0008	Te
35	99,64	13,4552	0,0143	0,0002	Al	99,61	6,2486	0,0148	0,0002	Te
40	99,34	16,5581	0,0175	0,0003	Al	97,10	17,5323	0,0365	0,0013	Te
Midilli						Midilli modificado				
30	99,83	12,9654	0,0100	0,0009	Al	99,83	13,8133	0,0099	0,0001	Al
35	99,91	13,4826	0,0072	0,0001	Al	99,91	14,3264	0,0071	0,0001	Al
40	99,44	14,9578	0,0048	0,0004	Al	99,44	16,2038	0,0160	0,0002	Al
Newton						Page				
30	98,19	14,6744	0,0310	0,0007	Te	98,94	2,0441	0,0241	0,0005	Al
35	99,55	11,5401	0,0154	0,0002	Te	99,76	10,2304	0,0115	0,0001	Te
40	96,95	35,6284	0,0361	0,0013	Te	98,77	15,1543	0,0233	0,0005	Te
Page modificado						Thompson				
30	98,94	2,0441	0,0241	0,0005	Al	98,60	1,6589	0,0277	0,0007	Te
35	99,76	10,2304	0,0115	0,0001	Te	99,68	9,7827	0,0132	0,0002	Al
40	98,77	15,1543	0,0233	0,0005	Te	99,06	12,9227	0,0204	0,0004	Al
Verma						Wang e Singh				
30	99,26	13,7930	0,0205	0,0004	Te	47,14	17,4909	0,1708	0,0292	Te
35	99,81	17,6463	0,0103	0,0002	Te	45,75	71,6251	0,1735	0,0301	Te
40	99,66	10,1031	0,0124	0,0001	Al	67,94	91,5394	0,2035	0,0002	Te

Te, Tendencioso; Al, Aleatório.



**Figura 7.** Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Cavalcanti Mata para os grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de secagem de 30 (a), 35 (b) e 40 °C (c).

Nos modelos de Cavalcanti Mata, Henderson e Pabis, Logarítimo, Midili, Midilli modificado, Newton e Page, modificado os valores do coeficiente “k” aumentam com a elevação da temperatura (Tabela 16).

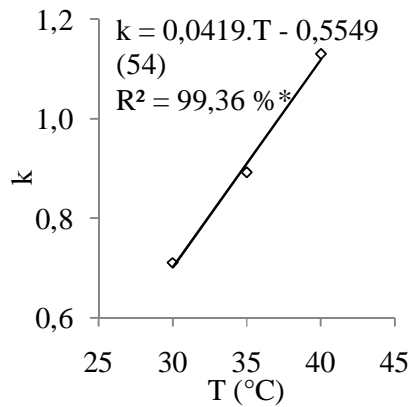
A elevação de “k” (0,17 a 0,21), com o aumento da temperatura do ar de secagem (50 a 100 °C), também foi observada por Santos et al. (2012) no modelo de Newton, ajustado aos dados experimentais dos grãos de pimenta malagueta. Este fato provavelmente indica que a difusividade efetiva controla todo o processo de secagem, no período decrescente, observado por Siqueira et al. (2012). A relação dos valores do coeficiente “k” obtidos, pelo modelo de Cavalcanti Mata, e a temperatura do ar de secagem foram significativos a 5% de probabilidade, pelo teste F, e podem ser expressos em forma de equação (Figura 8 e Equação 54), com base em Oliveira et al. (2012a). Os coeficientes “a, b, c, d e m” não apresentaram tendência de aumento, com a elevação da temperatura, e foram tratados como variáveis empíricas (Tabela 16).



**Tabela 16.** Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem dos grãos de pimenta bode (30, 35 e 40 °C).

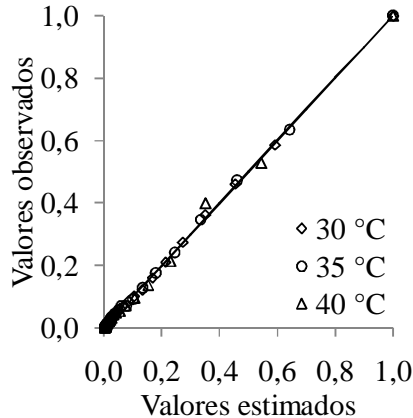
Modelos Matemáticos	T (°C)	Parâmetros					
		a	b	C	d	M	K
Aproximação da Difusão	30	0,7940*	46,1345 <sup>ns</sup>				0,8927*
	35	0,1100*	31,7557 <sup>ns</sup>				0,0318 <sup>ns</sup>
	40	0,1014*	9,9028*				0,1825*
Cavalcanti Mata	30	0,5243*	1,3010*	0,7815*	0,1834*	-0,3059*	0,7112*
	35	0,5899*	1,3777*	0,5455*	0,2544*	-0,1355*	0,8914*
	40	0,4191*	2,1825*	0,6883*	0,1861*	-0,1076*	1,1300*
Dois Termos	30	0,2059*	0,7940*	0,8997*			45,1306 <sup>ns</sup>
	35	0,1100*	0,8899*	1,0130*			45,7232 <sup>ns</sup>
	40	0,2575*	0,7423*	1,0079*			44,2472*
Exponencial de Dois Termos	30	0,1773 <sup>ns</sup>					5,3450 <sup>ns</sup>
	35	0,2751 <sup>ns</sup>					3,0004 <sup>ns</sup>
	40	0,2920 <sup>ns</sup>					3,4805 <sup>ns</sup>
Henderson e Pabis	30	0,9446*					1,0652*
	35	0,9737*					1,1058*
	40	0,9591*					1,3317*
Henderson e Pabis modificado	30	16,0157*	0,4234*	6,5819*	-15,4392*	1,4205*	1,3705*
	35	11,7834*	-0,2038*	11,7226*	-10,5796*	1,7050*	1,2532*
	40	15,4747*	0,9117*	1,7408*	-15,3973*	0,2909*	0,2896*
Logaritimo	30	0,9505*	-0,0165*				0,9953*
	35	0,9758*	-0,0048 <sup>ns</sup>				1,0858*
	40	0,9497*	0,0365*				1,5476*
Logistic	30	2,4597 <sup>ns</sup>	0,3840 <sup>ns</sup>				-1,0652*
	35	2,5105 <sup>ns</sup>	0,3878 <sup>ns</sup>				-1,1058*
	40	2,3757*	0,4037*				-1,3317*
Midilli	30	0,9941*	0,7609*	-0,0045*			1,1380*
	35	0,9974*	0,8715*	-0,0018*			1,1383*
	40	1,0019*	0,7571*	0,0036*			1,3931*
Midilli modificado	30	-0,0045*	0,7566*				1,1448*
	35	-0,0018*	0,8693*				1,1413*
	40	0,0036*	0,7583*				1,3910*
Newton	30						1,1296*
	35						1,1356*
	40						1,3945*
Page	30	0,8247*					1,1716*
	35	0,8968*					1,1525*
	40	0,6658*					1,3483*
Page modificado	30	1,1716*					0,8247*
	35	0,8968*					1,1525*
	40	0,6658*					1,3483*
Thompson	30	-0,7189*	0,1033*				
	35	-0,7944*	0,0566*				
	40	-0,3865*	0,2502*				
Verma	30	0,2060*	0,8997*				76,5115*
	35	0,1101*	1,0130*				57,0399 <sup>ns</sup>
	40	0,8986*	0,1826*				1,8080*
Wang e Singh	30	-0,3820*	0,0315*				
	35	-0,3832*	0,0319*				
	40	-0,3815*	0,0323*				

\* Significativo a 5 % pelo teste t; <sup>ns</sup> Não significativo.



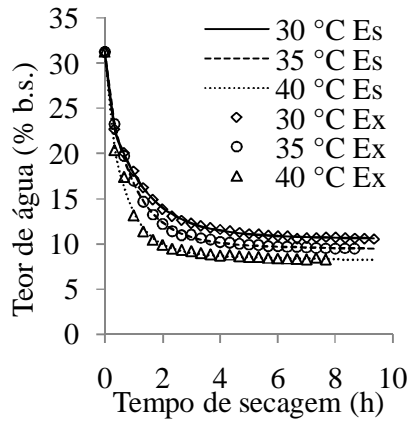
**Figura 8.** Relação dos valores do coeficiente “k” obtidos pelo modelo de Cavalcanti Mata com a temperatura do ar de secagem. \* Valores do coeficiente “k” significativos a 5% pelo teste F.

Em relação aos valores da razão do teor de água (RX), obtidos, experimentalmente, e estimados pelos modelos de Cavalcanti Mata, nota-se que os dados experimentais encontram-se próximos da reta que passa pela origem, representando a igualdade entre os valores observados e estimados, com uma tendência de variação entre zero e um (Figura 9), observado por Rafiee et al. (2009), para grãos de soja. Portanto, os valores de RX calculados, pelos modelos de Cavalcanti Mata, podem ser utilizados na representação do comportamento de secagem dos grãos de pimenta bode em camada delgada.



**Figura 9.** Valores estimados e observados da razão do teor de água pelos modelos de Cavalcanti Mata para secagem dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas.

Pelas curvas de secagem, ajustadas por Cavalcanti Mata, verifica-se que o aumento da temperatura acarreta maior taxa de secagem estimada, pelo modelo, vistos também nos dados experimentais (Figura 10). Este fato pode ser explicado, por causa do o aumento dos valores de “k” (Tabela 17), para Cavalcanti Mata (0,7112 a 1,300), influenciado pela temperatura do ar. A mesma observação foi realizada por Kozanoglu et al. (2006), para grãos de pimenta chilli. Assim, de acordo com Corrêa et al. (2007), os grãos podem apresentar um período de secagem constante e pequeno ou inexistente, em razão da diferença entre o teor de água na superfície e no interior do grão.



**Figura 10.** Curvas de secagem estimadas (Es) pelo modelo de Cavalcanti Mata e os dados experimentais (Ex) dos grãos de pimenta bode nas diferentes temperaturas do ar (30, 35 e 40 °C).

**Tabela 17.** Modelos ajustados aos dados experimentais da secagem dos grãos de pimenta bode para as temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C.

T. (°C)	Cavalcanti Mata	n°
30	$RX=0,7001 \cdot \exp(-0,7112 \cdot t^{1,3010}) + 0,7815 \cdot \exp(-0,7112 \cdot t_0,1834) - 0,3059$	55
35	$RX=0,5899 \cdot \exp(-0,8914 \cdot t^{1,3777}) + 0,5455 \cdot \exp(-0,8914 \cdot t^{0,2544}) - 0,1355$	56
40	$RX=0,4191 \cdot \exp(-1,1300 \cdot t^{2,1825}) + 0,6883 \cdot \exp(-1,1300 \cdot t^{0,1861}) - 0,1076$	57

Quanto ao formato da projeção dos grãos de pimenta bode, averigua-se que a circularidade (C) foi de 91,66%, e a relação entre comprimento (A) e largura (B) foi de 1,09 (Tabela 18). Santos et al. (2009) indicou uma classificação dos grãos em relação a sua forma, como função da relação entre A e B. Nesta classificação, os grãos podem ser considerados alongados, quando a relação A e B forem superiores a 1,2; arredondados, quando a relação A e B estiver compreendido entre 0,8 e 1,2; e achatados, quando a relação A e B for inferior a 0,8. Nestas condições, os grãos de pimenta bode foram considerados como seção circular, coerente com as descrições física dos grãos de pimenta relatadas por Ribeiro & Henz (2008). A esfericidade ( $E_s$ ) dos grãos de pimenta bode apresentou o valor de 72,09%. Segundo a classificação descrita por Santos et al. (2009), os grãos são considerados esferóides com o valor de  $E_s$  acima de 80%. Nestes parâmetros, os grãos de pimenta bode não podem ser considerados como a forma geométrica de um esferoide. Entretanto, foi considerado como forma geométrica plana assim como também foi considerado por Özcan et al. (2005).

**Tabela 18.** Eixos ortogonais (A, B e C), volume ( $V_g$ ), esfericidade ( $E_s$ ), circularidade (C), diâmetro geométrico ( $D_g$ ) e área superficial (S) dos grãos de pimenta bode a 31,24% b.s.

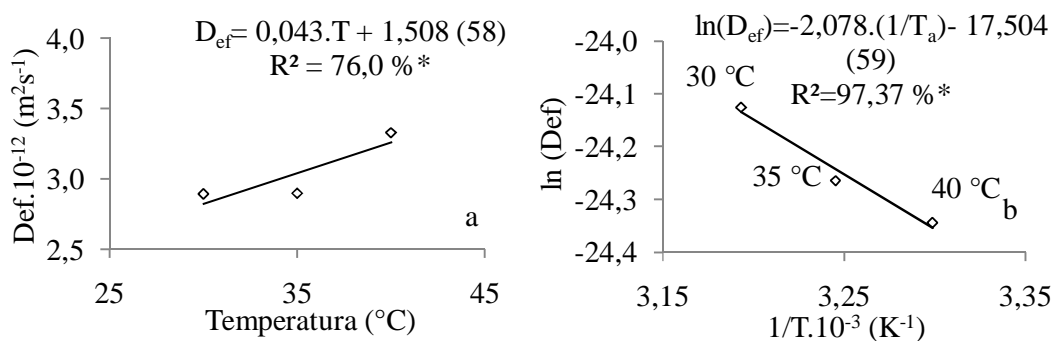
A (m)	B (m)	C (m)	$V_g$ (m <sup>3</sup> )	$E_s$ (%)	C (%)	$D_g$ (m <sup>3</sup> )	S (m <sup>2</sup> )
$3,31 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$7,08 \cdot 10^{-9}$	72,09	91,66	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$7,47 \cdot 10^{-3}$

Na determinação do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ), confere-se que durante a secagem, o  $D_{ef}$  para os grãos de pimenta bode aumentou, com a elevação da temperatura, apresentando valores de  $2,675 \cdot 10^{-12}$ ;  $2,898 \cdot 10^{-12}$ ;  $3,330 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para 30, 35 e 40 °C, respectivamente (Figura 11a). Estes resultados são coerentes com as observações de Jangam et al. (2010), por apresentarem grãos e outros materiais vegetais com valores na ordem de  $10^{13}$  a  $10^{-7}$ . Costa et al. (2011) verificaram que, durante a secagem dos grãos de crambe, os

coeficientes de difusão efetivo, apresentaram magnitudes de  $0,88 \cdot 10^{-11}$  e  $5,85 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para as temperaturas de 30 a 70 °C. O aumento do coeficiente de difusão, com o incremento da temperatura do ar de secagem, também foi verificado por Resende et al. (2011), nos grãos de pinhão manso, que apontaram valores médios de  $3,93 \cdot 10^{-10}$  a  $9,19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  nas temperaturas de secagem de 30 a 70 °C. De acordo com Corrêa et al. (2010), a elevação da temperatura reduz a viscosidade da água, influenciando, diretamente na resistência do fluido ao escoamento, fazendo com que sua redução acarrete em maiores facilidades da difusão das moléculas de água nos capilares do grão.

Pela equação de Arrhenius, verifica-se que os valores de  $\ln(D_{ef})$ , em função do inverso da temperatura absoluta ( $1/T_a$ ), reduziram de -24,13 a 40 °C para -24,34 a 30 °C (Figura 11b). Este comportamento também foi observado para os grãos de quinoa, por Gely & Santalla (2007); e para os grãos de pinhão manso, por Resende et al. (2011), pressupondo que a difusividade efetiva, em função da temperatura, controla o processo de secagem em período decrescente.

O valor da energia de ativação ( $E_a$ ) foi obtido pelo ajuste da expressão de Arrhenius, para o coeficiente de difusão efetivo dos grãos de pimenta bode (Tabela 19). A energia de ativação ( $E_a$ ), para o modelo da difusão líquida dos grãos de pimenta bode, foi de  $17,391 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabela 19), sendo maior que a energia de ativação dos grãos de pimenta vermelha ( $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), para a cinética de embebição a 50 °C (ÖZCAN et al., 2005). Segundo Corrêa et al. (2010), a diferença entre os valores da energia de ativação pode ser atribuída, por tratar de constituintes diferentes entre as espécies, pois a pimenta vermelha é da espécie *annuum* e a pimenta bode é da espécie *chinense*. Para Özcan et al. (2005), Corrêa et al. (2007), Faria et al. (2012), a energia de ativação ( $E_a$ ) dos grãos de diversos gêneros: *Capsicum*, *Phaseolus* e *Crambe* varia entre  $12,7$  a  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ademais, Costa et al. (2011) consideram, também, que, quanto menor a energia de ativação, maior será a difusividade da água no grão.



**Figura 11.** Valores do coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) obtidos para secagem dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C (a); e representação do modelo de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura absoluta do ar de secagem ( $T_a$ ) para os grãos de pimenta bode (b). \* Valores de  $D_{ef}$  significativos a 5 % pelo teste F.

**Tabela 19.** Modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente de difusão efetivo ( $D_{ef}$ ) e temperaturas absolutas do ar de secagem ( $T_a$ ) (303,15; 308,15 e 313,15 K).

Modelo		R <sup>2</sup> (%)	P (%)	SE
$D_{ef}=2,626 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-17,391 \cdot 10^3 / R \cdot T_a)$	(60)	97,54	1,34	$4,40 \cdot 10^{-13}$

\* Parâmetros significativos a 5 % pelo teste t.

No tocante às propriedades termodinâmicas determinadas, após o ajuste do modelo de Arrhenius, é possível verificar que a entalpia ( $\Delta H$ ) reduziu de 14,836 para 14,752  $\text{kJ mol}^{-1}$  com o aumento da temperatura (30, 35 e 40 °C) (Tabela 20). Tal ocorrido indica a necessidade de menos energia para remover a água ligada ao grão durante a secagem, conforme constatado por Corrêa et al. (2010). O valor obtido da entropia ( $\Delta S$ ) foi de -0,390  $\text{kJ mol}^{-1}$  para as temperaturas 30, 35 e 40 °C (Tabela 20). Segundo Jideane & Mptokawana (2009), a entropia tende a reduzir, com aumento da temperatura, pois está associada ao caso de que, quando a temperatura diminui, ocorre menor excitação das moléculas de água, e aumenta o grau de ordem entre o sistema água e grão. Este fato não pode ser observado pelos grãos de pimenta bode (Tabela 20). Além disto, os valores negativos de entropia podem ser atribuídos à existência de alteração química ou modificações na estrutura do grão, durante o processo de secagem (CORRÊA et al., 2010).

Os valores da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) aumentaram (133,149; 135,101 e 137,780  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), com a elevação da temperatura (30, 35 e 40 °C), respectivamente (Tabela 20). Este caso indica que o processo de secagem não foi espontâneo, sendo necessária a adição de uma energia proveniente do ar em que o grão esteve envolvido, para que ocorresse a redução do teor de água, também citado por Jideane & Mptokawana (2009).

**Tabela 20.** Propriedades termodinâmicas, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) obtidas pela cinética de secagem dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C.

T (°C)	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
30	14,836*	-0,390 <sup>ns</sup>	133,149*
35	14,794*	-0,390 <sup>ns</sup>	135,101*
40	14,752*	-0,390 <sup>ns</sup>	137,053*
Equação	$\Delta H = -8,314 \cdot T_a + 17356$ (61)	$\Delta S = -0,027 \cdot T_a - 382,1$ (62)	$\Delta G = 390,4 \cdot T_a + 14795$ (63)
R <sup>2</sup> (%)	99,99	99,99	99,99

\* Significativo a 5% pelo teste F; <sup>ns</sup> não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

### 3.6 CONCLUSÃO

Cavalcanti Mata foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem dos grãos de pimenta bode.

O aumento da temperatura do ar de secagem possibilita o aumento da difusividade de água nos grãos ( $2,67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2,89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para 30, 35 e 40 °C), que proporciona a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e mantém entropia negativa.

### 3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASABE (AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS). **ASAE S352.3 Moisture measurement-ungrounded grains and seeds**, ASAE standards. v. 469. St. Joseph: ASABE, 1994, 2p.

BARROZO M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. A study of the statistical discrimination of the drying kinetics equations. **Transaction Institution of Chemical Engineers, Food and Bioproducts Processing**, Londres, v. 82, n. 3, p. 219-225, 2004.

CAN, A. An analytical method for determining the temperature dependent moisture diffusivities of pumpkin seeds during drying process. **Applied Thermal Engineering**, Turquia, v. 27, n. 3, p. 682-687, 2007.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.

CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p.501-510, 2007.

COSTA, L. M.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 10, p.1089-1096, 2011.

DIÓGENES, A. M. G.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; D. C. SANTOS. Cinética de secagem de grãos de abóbora. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 26, n. 1, p. 71-80, 2013.

FARIA, R. Q.; TEIXEIRA, I. R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; RESENDE, O. Cinética de secagem de sementes de Crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 5, p.573-583, 2012.

GELY, M. C.; SANTALLA, E. M. Moisture diffusivity in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) seeds: Effect of air temperature and initial moisture content of seeds. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 78, n. 3, p. 1029-1033, 2007.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.

- JARRET, R. L.; LEVY, I. J.; POTTER, T. L.; CERMAK, S. C. Seed oil and fatty acid composition in *Capsicum* spp. **Journal of Food Composition and Analysis**, Paris, v. 30, n. 2, p. 102-108, 2013.
- JANGAM, S. V.; LAW, C. L.; MUJUMDAR. **Drying of foods, vegetables and fruits**. 1. ed. Singapore: National University of Singapore, 2010, 232p.
- JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, A, S.M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 92, n. 2 p. 182-188, 2009.
- KOZANOGLU, B.; VAZQUEZ, A. C.; CHANES, J. W.; PATIÑO, J. L. Drying of seeds in a superheated steam vacuum fluidized bed. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 75, n. 3, p. 383-387, 2006.
- MATTHAUS, B.; ÖZCAN, M. M. Chemical evaluation of some paprika (*Capsicum annum* L.) seed oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 111, n. 12, p. 1249-1254, 2009.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. S. CAMPOS, R. C.; CHAVES, T. H. Cinética de secagem dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Sete Lagoas, v. 11, n. 2, p. 190-201, 2012a.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; JARÉN, C. Drying of husk rice grain: modeling and thermodynamic properties. **CIGR-AgEng2012**, 1 ed. Valencia: Geyseco, 2012b. 5 p. Disponível em <[http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla\\_137\\_C1051.pdf](http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla_137_C1051.pdf)>. Acesso em: 8 Jul. 2014.
- ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. **Journal of Hazardous Materials**, Buffalo, v. 124, n. 1, p. 200-208, 2005.
- PROHORT. Programa brasileiro de modernização do mercado hortigranjeiro. **Relatórios: Procedência de produtos por UF**. 2014. Disponível em <<http://dw.prohort.conab.gov.br/pentaho/Prohort>>. Acesso em: 3 Jul. 2014.
- RAFIEE, S. H.; KEYHANI, A.; SHARIFI, M.; JAFARI, A.; MOBILI, H.; TABATABAEEFAR, A. Thin Layer Drying Properties of Soybean (*Viliamz* Cultivar). **Journal of Agricultural Science and Technology**, El Monte, v. 11, n. 3, p. 289-300, 2009.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M.; RODRIGUES, S. R. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina grande, v. 10, n. 1, p.17-26, 2008.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão Adzuki (*Vigna angularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p.171-178, 2010.



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

RIBEIRO, C. S. C.; HENZ, G. P.; Processamento. In: RIBEIRO, C. S. C.; LOPES, C. A.; CARVALHO, S. I. C.; HENZ, G. P.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Pimenta Capsicum**. 1. ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. p. 157-171.

SANTOS, J. A. B. DOS; SILVA, G. F.; PAGANI, A. A. C. Estudo da cinética de secagem da pimenta malagueta (*Capsicum spp*) cultivada no estado de Sergipe. **Revista GEINTEC**, São Cristóvão, v. 2, n. 5, p.465-471, 2012.

SANTOS, S. B.; MARTINS, M. A.; CARVALHO, F. M.; CARNEIRO, A. C. O. Determinação de algumas propriedades físicas dos grãos de pinhão manso. In: LEO, N. D.; MONTICO, S.; NARDON, G. **X CADIR – Avances en ingeniería rural**. 1. ed. Rosario: UNR Editora, 2009. p. 1067-1072,

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Dryng kinetcs of jatropha seeds. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 59, n. 2, p. 171-177, 2012.

SILVA, L. R.; AZEVEDO, J.; PEREIRA, M. J.; VALENTÃO, P.; ANDRADE, P. B. Chemical assessment and antioxidant capacity of pepper (*Capsicum annum* L.) seeds. **Food and Chemical Toxicology**, Andover, v. 53, n. 1, p. 240-248, 2013.

SILVA, L. A.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M.; ALMEIDA, R. D.; AZEVEDO, H. F. Cinética da secagem de grãos de algaroba. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 14, n. Especial, p.535-542, 2012.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.

ZARE, D.; RANJBARAN, M.; NIAKOUSARI, M.; JAVIDI, M. Thin layer drying and equilibrium moisture content equations for canola (*Brassica napus* L.). **Iran Agricultural Research**, Republica Islâmica do Iran, v. 30, n. 1, 2, p. 11-20, 2012.

#### 4 CONCLUSÕES GERAIS

Assim, pelos resultados obtidos foi possível concluir que:

O modelo de Peleg foi recomendado para descrever a adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode para toda faixa de temperatura estudada (30, 35 e 40 °C).

O calor isostérico de dessorção é maior que o calor isostérico de adsorção e reduz com o aumento do teor de água.

Cavalcanti Mata foi o melhor modelo para representação da cinética de secagem dos grãos de pimenta bode.

O aumento da temperatura do ar de secagem possibilita o aumento da difusividade de água nos grãos ( $2,67 \cdot 10^{-12}$ ;  $2,89 \cdot 10^{-12}$ ;  $3,33 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  para 30, 35 e 40 °C), que proporciona a redução da entalpia, o aumento da energia livre de Gibbs e mantém entropia negativa.

## ANEXO

### ANEXO A – TENDÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO..... 77

**Figura 12.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%). ..... 77

**Figura 13.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 30 °C e valores umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,11 e 97,27%. ..... 78

**Figura 14.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 35 °C e valores da umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,81 e 96,98%. ..... 78

**Figura 15.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 40 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,54 a 96,70%. ..... 79

**Figura 16.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desSORÇÃO dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 e 97,27%). ..... 80

**Figura 17.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desSORÇÃO dos grãos de pimenta bode à temperatura de 30 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,11 e 97,27%. ..... 81

**Figura 18.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desSORÇÃO dos grãos de pimenta bode à temperatura de 35 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,81 e 96,98%. ..... 81

**Figura 19.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desSORÇÃO dos grãos de pimenta bode à temperatura de 40 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,54 e 97,27%. ..... 82

### ANEXO B – TENDÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS DAS CINÉTICAS DE SECAGEM ..... 83

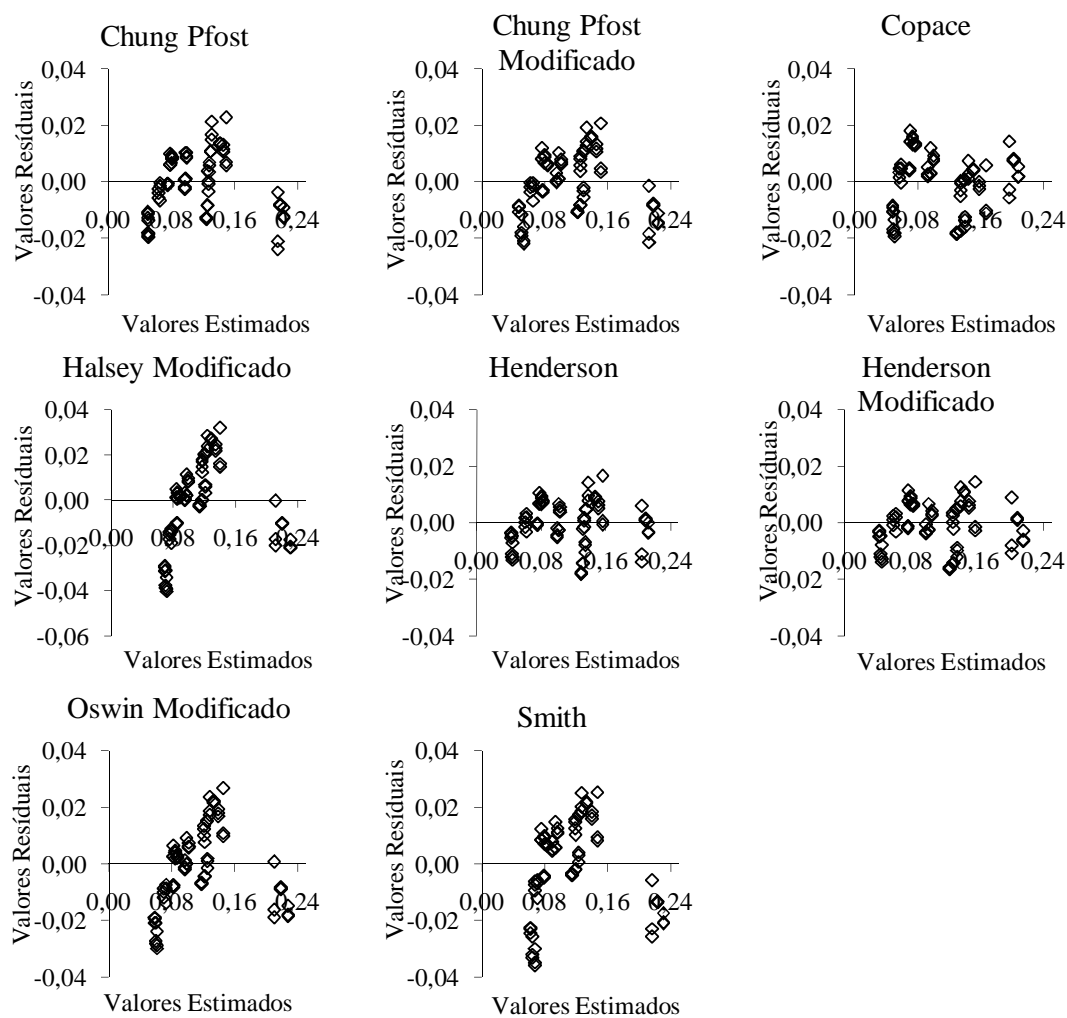
**Figura 20.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 30 °C. ..... 83

## ANEXO

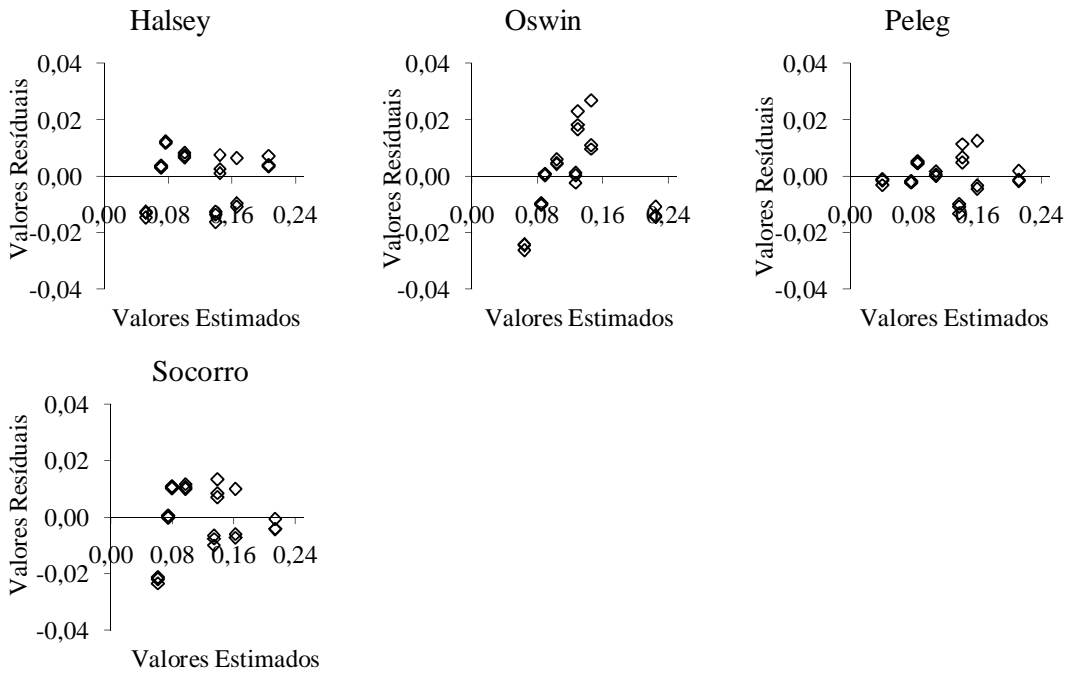
**Figura 21.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 35 °C. .... 84

**Figura 22.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 40 °C. .... 85

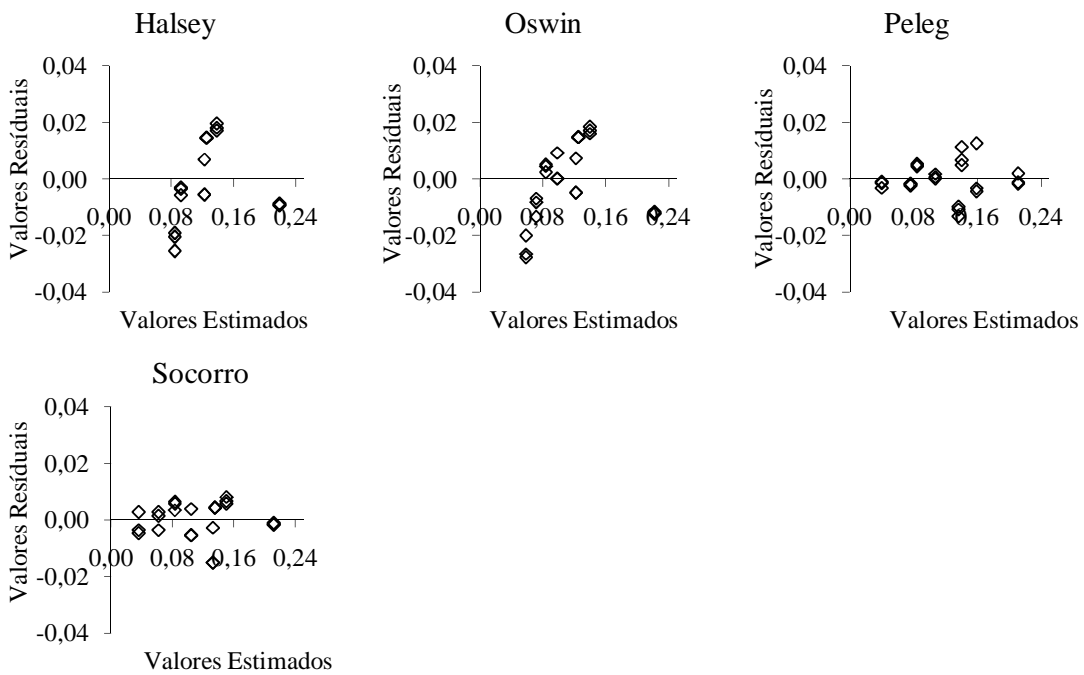
## ANEXO A – TENDÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO



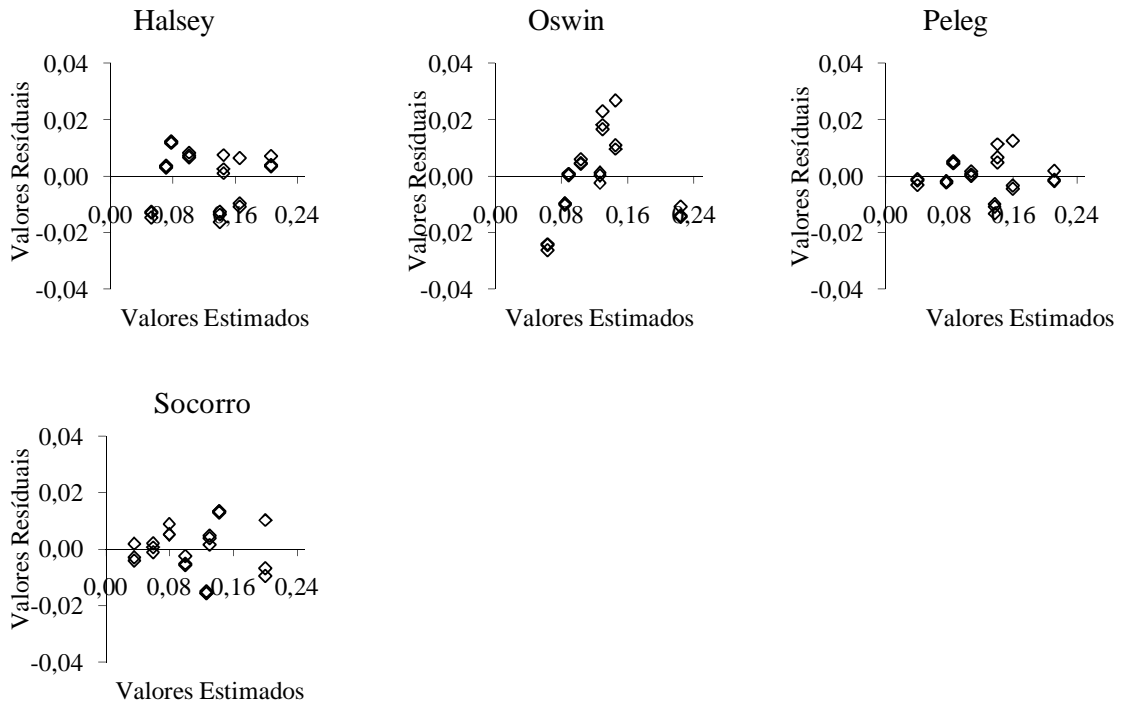
**Figura 12.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 a 97,27%).



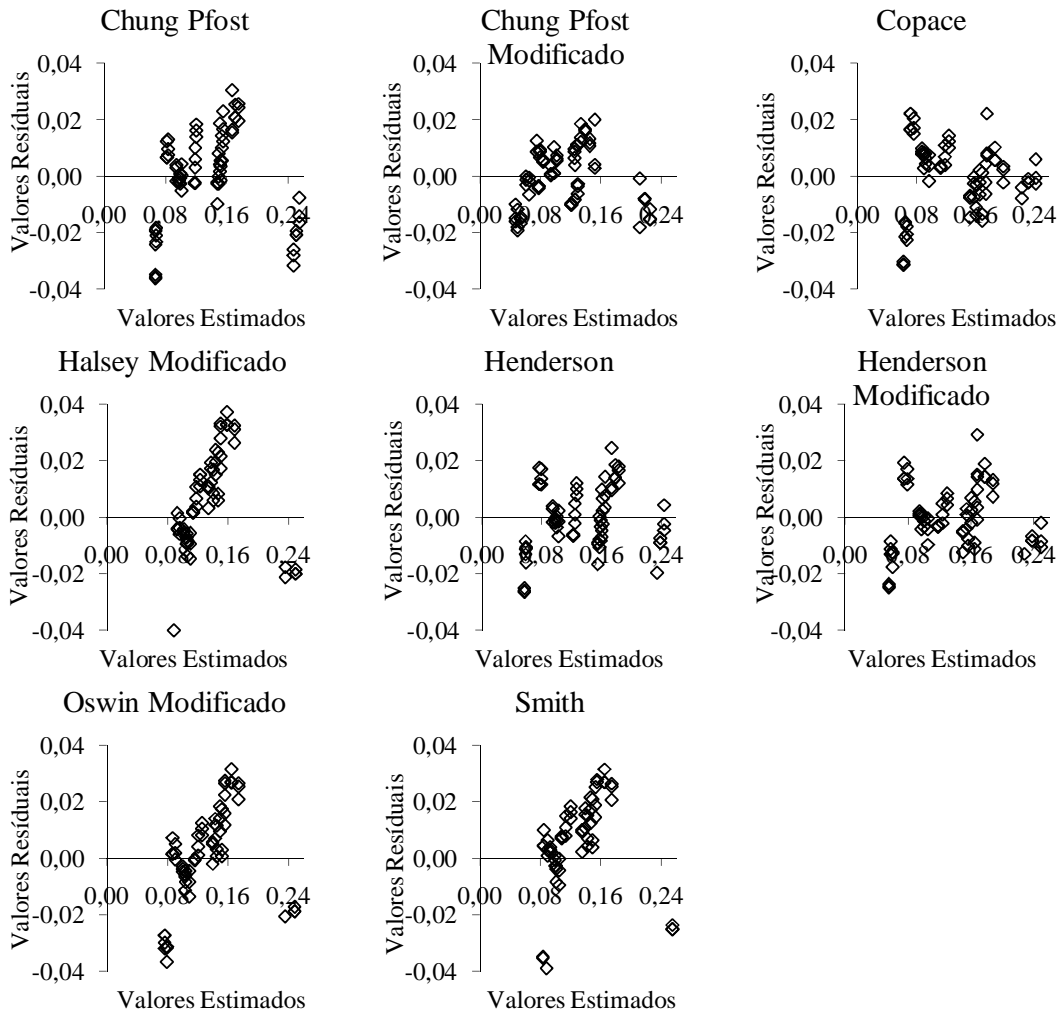
**Figura 13.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 30 °C e valores umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,11 e 97,27%.



**Figura 14.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 35 °C e valores da umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,81 e 96,98%.

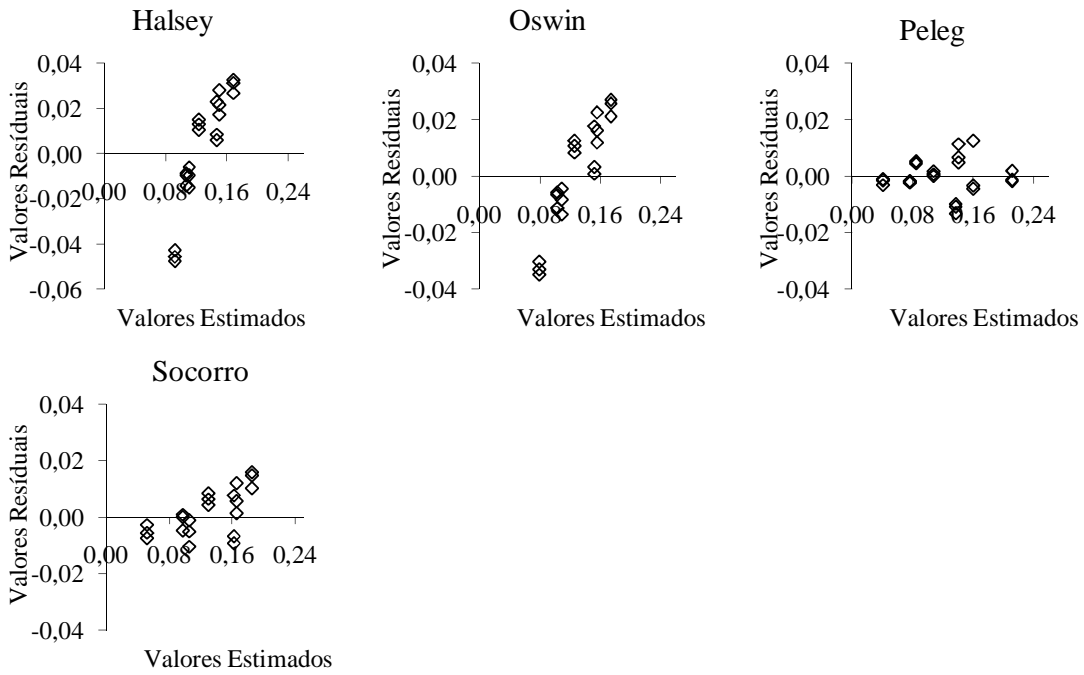


**Figura 15.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de adsorção dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 40 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,54 a 96,70%.

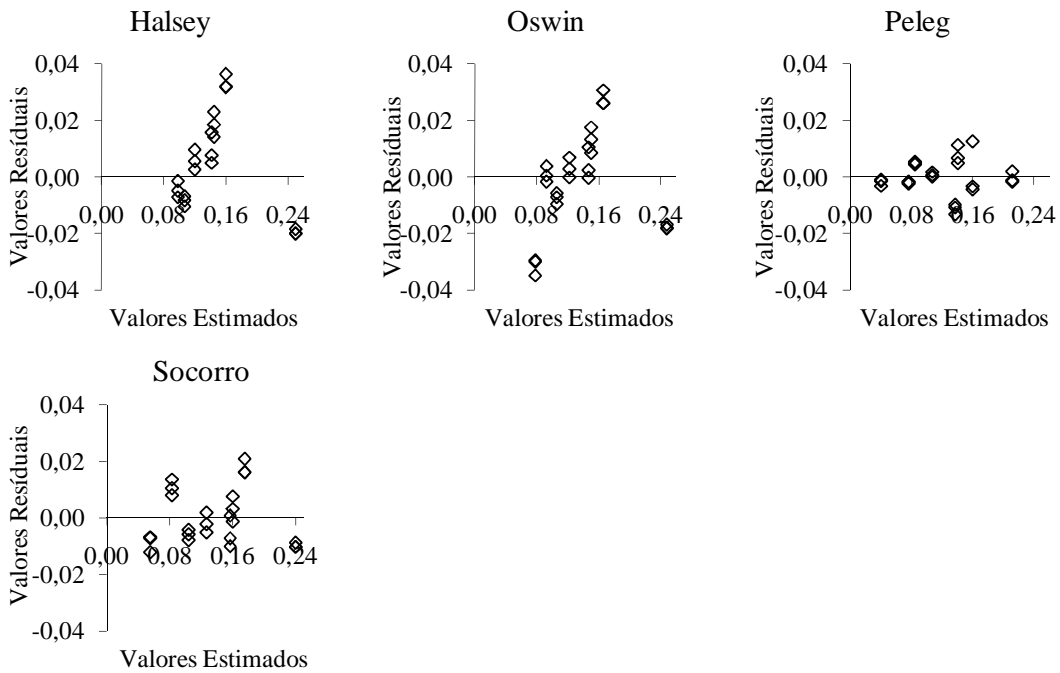


**Figura 16.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desorção dos grãos de pimenta bode em diferentes temperaturas (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa de equilíbrio do ar (10,54 e 97,27%).

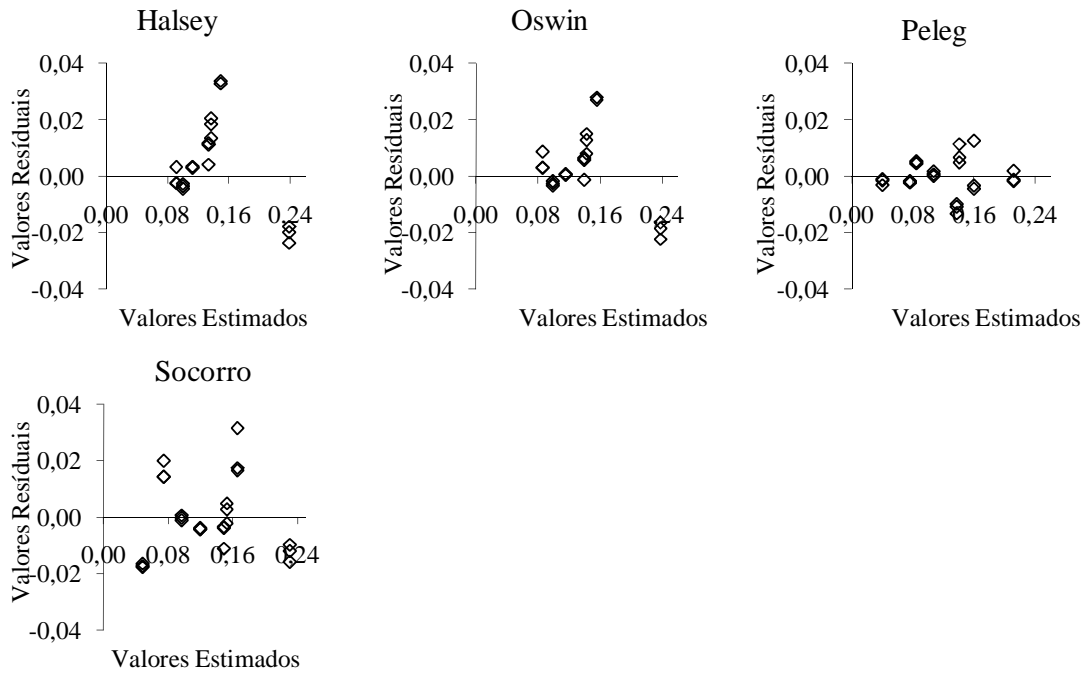




**Figura 17.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de dessecção dos grãos de pimenta bode à temperatura de 30 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,11 e 97,27%.

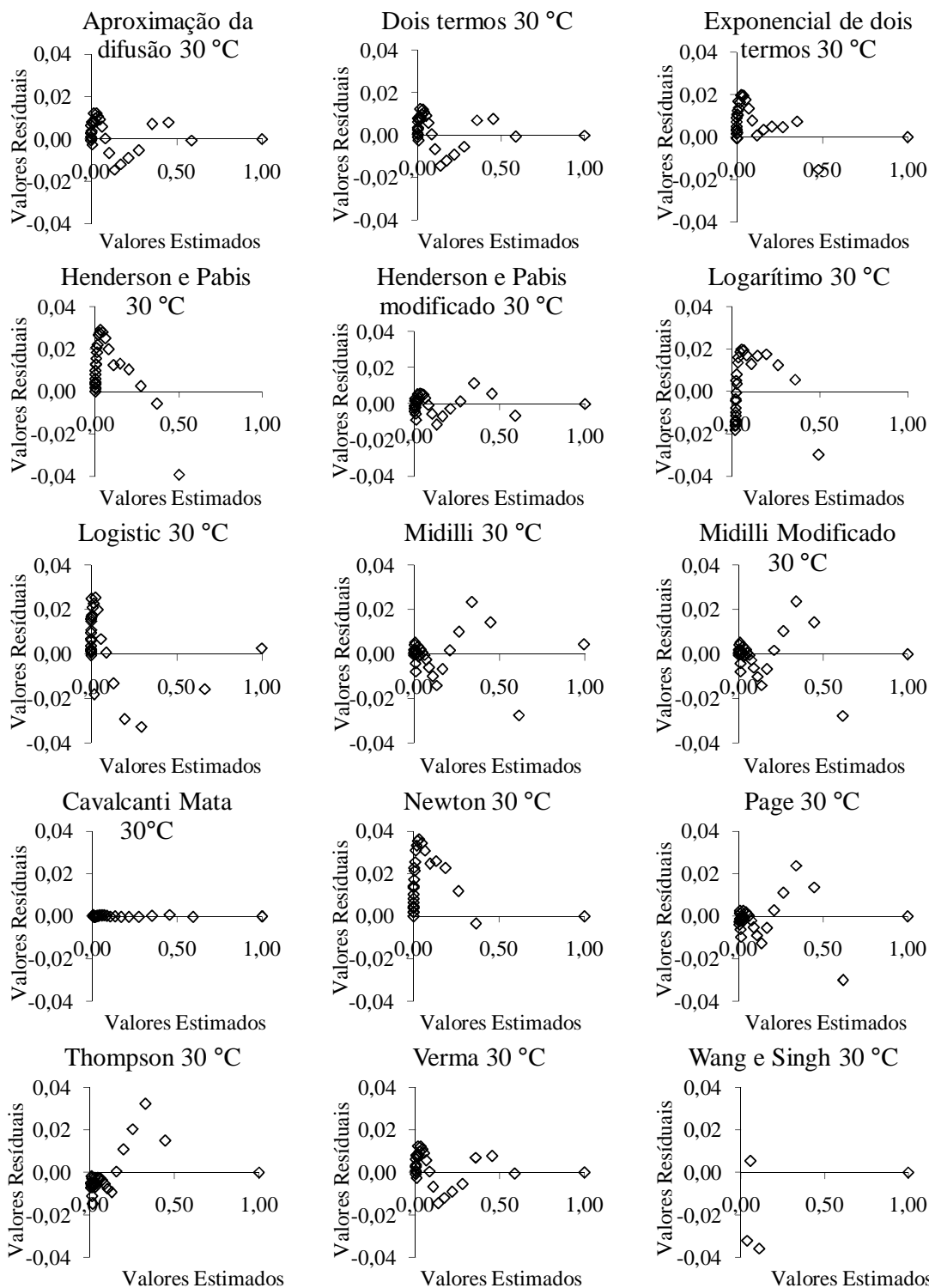


**Figura 18.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de dessecção dos grãos de pimenta bode à temperatura de 35 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,81 e 96,98%.

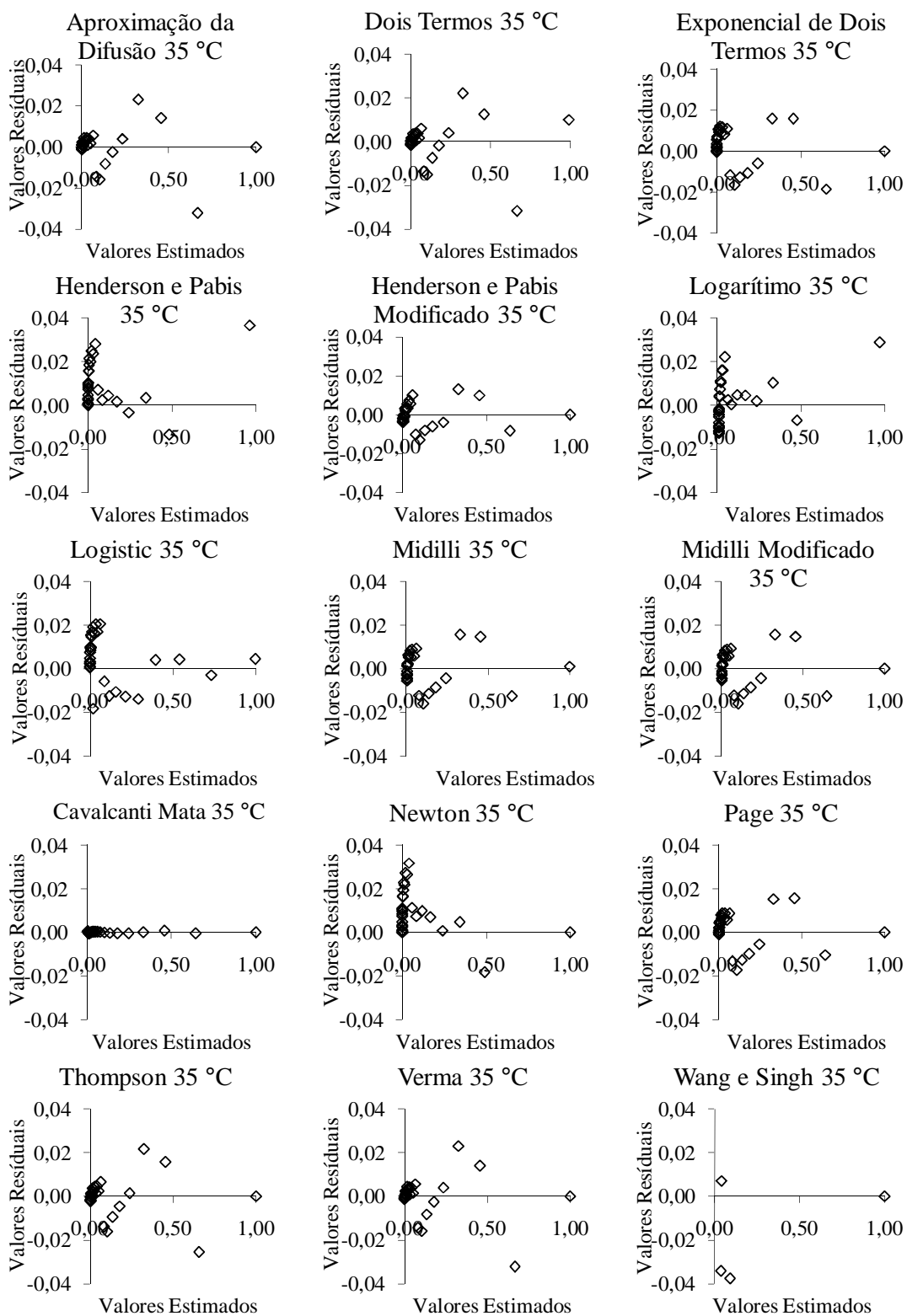


**Figura 19.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para isotermas de desorção dos grãos de pimenta bode à temperatura de 40 °C e valores de umidade relativa de equilíbrio do ar entre 10,54 e 97,27%.

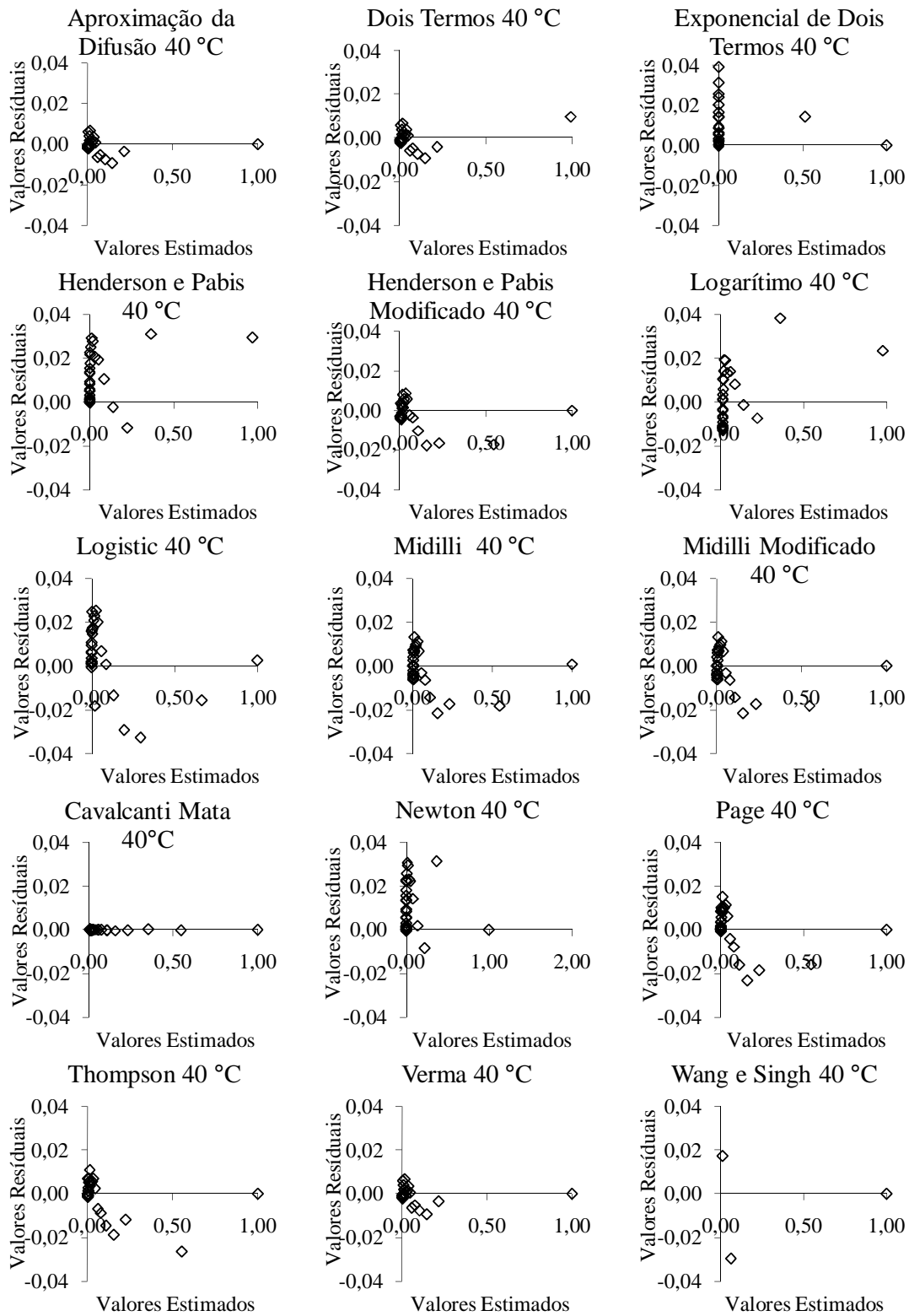
**ANEXO B – TENDÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS DAS CINÉTICAS  
DE SECAGEM**



**Figura 20.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode à temperatura do ar de 30 °C.



**Figura 21.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 35 °C.



**Figura 22.** Distribuição dos resíduos por diversos modelos para cinética de secagem dos grãos de pimenta bode a temperatura do ar de 40 °C.