

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA.
E TECNOLOGIA GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS-AGRONOMIA

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS,
MECÂNICAS E TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES
DE *Raphanus sativus* L. DURANTE A SECAGEM E
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AO LONGO DO
ARMAZENAMENTO**

Autora: Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

RIO VERDE - GO
junho - 2016

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS,
MECÂNICAS E TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES
DE *Raphanus sativus* L. DURANTE A SECAGEM E
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AO LONGO DO
ARMAZENAMENTO**

Autora: Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Resende

Tese apresentada como parte das exigências para obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS-AGRONOMIA, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias-Agronomia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, Área de concentração em Produção Vegetal Sustentável no Cerrado.

RIO VERDE - GO
junho – 2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS-
AGRONOMIA

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS,
MECÂNICAS E TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE
Raphanus sativus L. DURANTE A SECAGEM E AVALIAÇÃO
DA QUALIDADE AO LONGO DO ARMAZENAMENTO

Autora: Kelly Aparecida de Sousa
Orientador: Dr. Osvaldo Resende

TITULAÇÃO: Doutora em Ciências Agrárias- Agronomia – Área de
concentração Produção Vegetal Sustentável no Cerrado

APROVADA 30/06/2016

Prof. Dr. José Henrique da Silva Taveira
Avaliador externo
UEG/Sta Helena

Prof. Dr. Jacson Zuchi
Avaliador interno
IFGoiano/RV

Prof. Dr. Gessimar Nunes Camelo
Avaliador interno
IFGoiano/RV

Prof.^a Dr.^a Daniele Nogueira dos Reis
Avaliador interno
IFGoiano/RV

Prof. Dr. Osvaldo Resende
Presidente da banca
IFGoiano/RV

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Osvaldo Resende, pela oportunidade oferecida, confiança, apoio e pela orientação responsável e competente, por estar sempre presente e pelos ensinamentos passados. A você, toda minha gratidão.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde e ao programa de Pós-graduação, pela oportunidade desta realização.

Ao Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais, pela oportunidade e todo suporte oferecido.

Aos alunos de iniciação científica Weder Nunes e Gabrielly Bernardes Rodrigues, pelo companheirismo e auxílio na realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais (PCPV), Douglas, Renan, Daniel, Jaqueline, Lilian Silva, Rafael, Denner, Kaique e Tarcísio, por todo apoio, sugestões e paciência dispensada à minha pessoa e, em especial, a Thaís Adriana de Souza Smaniotto, pela amizade e apoio constante em todas as etapas desta tese.

Aos meus colegas da primeira turma de doutorado do Instituto Federal Goiano-Campus Rio Verde Adilson, Camila, Isabel, Moacir, Raoni e todos os demais que passaram por essa etapa de formação comigo.

Aos amigos que me apoiaram durante esses anos de pós-graduação, Cíntia Faria, Patrícia Cruz, Ellen Carla, Melícia e, em especial, minhas amigas do coração Marcela Rosa de Jesus, Lucielle Januário e Simone Silva Vieira, a vocês, meu muito obrigada.

Aos meus pais e meus irmãos, que me apoiaram em toda minha vida acadêmica.

Ao CNPq, pela bolsa concedida, e à Capes, pelo auxílio financeiro.

BIOGRAFIA DA AUTORA

KELLY APARECIDA DE SOUSA, filha de José Daniel de Sousa e Vângela Aparecida Braga, nasceu em Santa Helena de Goiás, Estado de Goiás, em 24 de maio de 1985.

Em março de 2004, iniciou o Curso de Tecnologia em Produção de Grãos no Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (Antigo CEFET-RV), GO, graduando-se em março de 2008.

Em julho de 2009, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias, em nível de Mestrado, na área de Pós-Colheita de Produtos Vegetal e obteve o título de Mestre em Ciências Agrárias, em julho de 2011.

Em março de 2013, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias-Agronomia, em nível de Doutorado, na área de Pós-Colheita de Produtos Vegetal, submetendo-se à defesa da tese, requisito indispensável para a obtenção do título de Doutora em Ciências Agrárias-Agronomia, em junho de 2016.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES.....	XI
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XVI
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1. Secagem.....	2
2. Propriedades físicas.....	3
3. Propriedades mecânicas.....	4
4. Armazenamento.....	5
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	6
OBJETIVO GERAL.....	10
Capítulo I. Armazenagem das sementes de <i>Raphanus sativus</i> L. em diferentes	
teores de água.....	11
Resumo.....	11
Abstract.....	12
Introdução.....	12
Material e métodos.....	14
Resultados e Discussão.....	17
Conclusões.....	24
Referências Bibliograficas.....	24
Capítulo II. Propriedades físicas e velocidade terminal das sementes de	
<i>Raphanus sativus</i> L.....	28

Resumo.....	28
Abstract.....	29
Introdução.....	29
Material e Métodos.....	31
Resultados e Discussão.....	36
Conclusões.....	42
Referências Bibliograficas.....	42
Capítulo III. Propriedades mecânica das sementes de <i>Raphanus sativus</i>	
L.....	45
Resumo.....	45
Abstract.....	45
Introdução.....	46
Material e Métodos.....	47
Resultados e Discussão.....	49
Conclusões.....	53
Referências Bibliograficas.....	54
Capítulo IV. Propriedades termodinâmicas de dessorção de água das sementes de das sementes de <i>Raphanus sativus</i> L.....	56
Resumo.....	56
Abstract.....	57
Introdução.....	57
Material e Métodos.....	59
Resultados e Discussão.....	64
Conclusões.....	71
Referências Bibliograficas.....	71
CONCLUSÃO GERAL.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
CAPÍTULO I	
Tabela 1. Resumo da análise de variância para teor água (TA), condutividade elétrica (CE), porcentagem de germinação, IVG, teor de óleo (TO), índice de acidez (IA) e índice de peróxido (IP) durante o armazenamento das sementes de <i>Raphanus sativus</i> com diferentes teores de água inicial (TAi) durante 270 dias.....	18
Tabela 2. Equações quadráticas ajustadas para o teor de água em função do tempo de armazenamento das sementes de <i>Raphanus sativus</i>	19
Tabela 3. Médias da condutividade elétrica, porcentagem de germinação e IVG durante o armazenamento em diferentes teores de água iniciais (TAi) das sementes de <i>Raphanus sativus</i> em diferentes tempos de armazenamento por 270 dias.....	20
Tabela 4. Médias dos valores de índice de acidez e índice de peróxido do óleo extraído das sementes de <i>Raphanus sativus</i> armazenadas durante 270 dias com diferentes teores de água iniciais.....	21
CAPÍTULO II	
Tabela 1. Resumo da análise de variância para os valores médios de porosidade (ϵ), massa específica aparente (ρ_a), massa específica unitária (ρ_u), contração volumétrica (ψ), índice de contração ($I\psi$) e velocidade terminal (V.T) em diferentes temperaturas (T) de secagem e teores de água (Ta) (decimal b.s.).....	37
Tabela 2. Médias dos valores da massa específica unitária, diâmetro	41

equivalente da partícula, área projetada da partícula, coeficiente aerodinâmico de arrasto teórico (C_t), Número de Reynolds (Re) e velocidade terminal teórica para os sementes de *Raphanus sativus*, em função do teor de água.....

Tabela 3. Análise de variância para os valores da velocidade terminal teórica (V_t teórica) e do coeficiente aerodinâmico de arraste (C_t), das sementes de *Raphanus sativus* 41

CAPÍTULO III

Tabela 1. Resumo da análise de variância da força máxima de ruptura (FMR) e do módulo proporcional de deformidade (E_p) das sementes de *Raphanus sativus* obtido para diversos teores de água (0,31; 0,18; 0,12; 0,26; 0,08 e 0,05 decimal b.s.), deformações (0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016 e 0,002 m)..... 51

CAPÍTULO IV

Tabela 1. Valores médios do teor de água de equilíbrio (% b.s.) do nabo forrageiro, obtidos pelo processo de dessorção, em função da temperatura ($^{\circ}C$) e da atividade de água (decimal, $\pm 0,03$)..... 64

Tabela 2. Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T K^{-1}$), para os diversos valores do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro 65

Tabela 3. Regressões exponenciais da energia livre de Gibbs ($kJ kg^{-1}$), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro. 69

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPÍTULO I	
Figura 1. Temperatura e umidade relativa média do ambiente ao longo do armazenamento das sementes de <i>Raphanus sativus</i> durante 270 dias.....	17
Figura 2. Valores experimentais e estimados do teor de água das sementes de <i>Raphanus sativus</i> , durante o armazenamento.....	19
Figura 3. Ajuste da curva de regressão para as médias de teor de óleo das sementes de <i>Raphanus sativus</i> ao durante de armazenamento.....	21
CAPÍTULO II	
Figura 1. Desenho esquemático do protótipo para determinação da velocidade terminal experimental.....	34
Figura 2. Número de Reynolds versus CR_e^2 (MOHSENIN, 1986).....	36
Figura 3. Massa específica aparente (A), massa específica unitária (B), porosidade intergranular (C), contração volumétrica (D) e o índice de contração volumétrica (E) das sementes de <i>Raphanus sativus</i> sob diferentes temperaturas de secagem em cada teor de água determinado.....	38
Figura 4. Valores da velocidade terminal experimental de sementes de <i>Raphanus sativus</i> em diferentes condições de secagem.....	40
Figura 5. Valores médios da velocidade terminal experimental e teórica das sementes de <i>Raphanus sativus</i> em diferentes teores água.....	42
CAPÍTULO III	

Figura 1. Orientação das sementes durante o ensaio de compressão na posição natural de repouso do <i>Raphanus sativus</i>	48
Figura 2. Raio de curvatura das sementes de <i>Raphanus sativus</i> na região de contato entre os produtos e a placa de compressão.....	49
Figura 3. Valores experimentais e estimados da força de ruptura em função do teor de água das sementes de <i>Raphanus sativus</i>	50
Figura 4. Valores experimentais da deformação de ruptura em função do teor de água das sementes de <i>Raphanus sativus</i>	51
Figura 5. Valores experimentais da força máxima de ruptura das sementes de <i>Raphanus sativus</i> em função do teor de água para as deformações 0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016 e 0,0020 m.....	52
Figura 6. Valores experimentais e estimados do módulo proporcional de deformidade em função do teor de água das sementes de <i>Raphanus sativus</i>	53

CAPITULO IV

Figura1. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T$ (K^{-1}) para as sementes de nabo forrageiro	64
Figura 2. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção em função do teor de água de equilíbrio.....	66
Figura 3. Energia livre de Gibbs em função do teor de água de equilíbrio das sementes de nabo forrageiro	67
Figura 4. Valores experimentais e estimados de entropia diferencial de dessorção das sementes de nabo forrageiro	69
Figura 5. Relação entalpia - entropia para o processo de dessorção da água das sementes de nabo forrageiro.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

a_w	Atividade de água	% b.s.
a	Coeficiente dos modelos	
A	semieixo maior	M
A_p	Área projetada das partículas, normal ao seu movimento em relação ao fluido	m^2
b	Coeficiente dos modelos	
B	Semieixo menor	M
b.s.	Base seca	
b.u.	Base úmida	
C	Coeficiente de arrasto	
Deq	Diâmetro equivalente da particular	
ε	Porosidade intergranular	%
E	Módulo de elasticidade	Pa
E_p	Módulo proporcional de elasticidade	
F	Força de compressão	N
g	Aceleração da gravidade	$m\ s^{-2}$;
GLR	Graus de liberdade do modelo (observações menos o número de parâmetros do modelo)	
IA	Índice de acidez	$mg\ KOH\ g^{-1}\ \text{óleo}$
IVG	Índice de velocidade de germinação	

IP	Índice de peróxidos	meq (kg de amostra) ⁻¹
Ψ	Índice de contração volumétrica	%
L	Calor latente de vaporização da água livre	kJ kg ⁻¹
m	Massa da amostra de óleo	G
n	Coeficiente dos modelos	
N	Número de observações experimentais	
N	Normalidade da solução de NaOH	
N	Normalidade da solução de Na ₂ S ₂ O ₃	
n _n	Sementes germinadas no enésimo dia da contagem	
P	Erro médio relativo	%
ρ _{ap}	Massa específica aparente	kg m ⁻³
Pf	Massa específica da partícula	kg m ⁻³
Pp	Massa específica do fluido	kg m ⁻³
ρ _u	Massa específica unitária	kg m ⁻³
Q _{st}	Calor isostérico integral de sorção	kJ kg ⁻¹
r	Raio equivalente	M
R	Constante universal dos gases	8,134 (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)
Re	Número de Reynolds	
R ²	Coeficiente de determinação	%
RX	Razão de teor de água, adimensional	
SE	Erro médio estimado	
T	Temperatura de secagem	°C
T _a	Temperatura absoluta	K
T _B	Temperatura isocinética	K
T _{hm}	Média harmônica da temperatura	K
μ	Viscosidade do ar	Kg ms ⁻¹
ψ	Contração volumétrica da massa	Decimal
ψ ₀	Contração volumétrica inicial da massa	Decimal
ψ _t	Contração volumétrica no tempo t	Decimal
V	Volume da solução padronizada de NaOH	mL
V	Volume de Na ₂ S ₂ O ₃ gasto na titulação da amostra	mL
V ₀	Volume inicial	mL
V _t	Volume no tempo t	mL

V_t	Velocidade terminal	$m.s^{-1}$
V_g	Volume grão	m^3
Y	Valor de RX calculado experimentalmente	
\hat{Y}	Valor de RX estimado pelo modelo	
χ^2	<i>Qui</i> -quadrado	
X_e	Teor de água de equilíbrio	decimal;% b.s.
W	Peso das partículas	N
Δh_{st}	Entalpia diferencial	$kJ\ kg^{-1}$
ΔS	Entropia diferencial de sorção	$kJ\ kg^{-1}K^{-1}$
ΔG	Energia livre de Gibbs	$kJ\ kg^{-1}$
ΔG_B	Energia livre de Gibbs à temperatura isocinética	$kJ\ kg^{-1}$
π	Pi	3,1416

RESUMO

SOUSA, Kelly Aparecida de. Dra., **Caracterização das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas das sementes de *Raphanus sativus* L. durante a secagem e avaliação da qualidade ao longo do armazenamento.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- Campus Rio Verde, junho de 2016. Orientador: Dr. Osvaldo Resende.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das sementes no armazenamento em diferentes teores de água, as propriedades físicas e mecânicas durante a secagem, assim como as propriedades termodinâmicas de dessecamento das sementes de *Raphanus sativus* L. Para o ensaio de armazenamento, a colheita foi feita quando se verificou teor de água das sementes em torno de 5,0 (% b.u.). O umedecimento das sementes foi feito em B.O.D com temperatura de 15 ± 5 e umidade relativa entre 80 ± 4 % até os teores de água de 10,0; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0 (% b.u.). Posteriormente, o produto foi acondicionado em embalagens plásticas por 270 dias, e as amostras avaliadas a cada 90 dias (0, 90, 180 e 270 dias de armazenamento), em três repetições, quanto aos testes de condutividade elétrica, porcentagem de germinação, índice de velocidade de germinação (IVG) e análise de qualidade do óleo extraído. Foi verificada a influência da secagem nas propriedades físicas nas sementes ao longo da redução do teor de água. Foram utilizadas sementes com teor de água a 0,48 (decimal b.s.) submetidas à secagem em estufa com ventilação de ar forçada em três condições de temperatura: 40, 60 e 80 °C. Durante a secagem, para cada teor de água obtido (0,48; 0,32; 0,25; 0,19; 0,09 e 0,04 decimal b.s.), foram determinadas as propriedades físicas massas específicas aparente e unitária, contração volumétrica da massa, porosidade intergranular e velocidade terminal. As propriedades mecânicas foram avaliadas pela determinação da força máxima de compressão para deformações fixas e pelo módulo proporcional de deformidade das

sementes submetidas à compressão na posição de repouso e secas a 40 °C para os teores de água de 0,31; 0,18; 0,12; 0,08 e 0,05 (decimal b.s.). Foram determinadas as propriedades termodinâmicas para os processos de dessorção de água e determinados os valores de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e teoria da compensação entalpia-entropia. Os teores de água das sementes se reduziram ao longo do tempo de armazenamento, entrando em equilíbrio com o ambiente. O tempo de armazenamento de 270 dias juntamente com os diferentes teores de água não reduziram a germinação das sementes, sendo seus valores acima de 99%. A qualidade do óleo das sementes foi influenciada pelo tempo de armazenamento e pelo teor de água inicial mostrando valores acima dos parâmetros permitidos para a produção de biodiesel. Os valores de massa específica aparente e unitária para as sementes aumentam com a redução do teor de água para todas as temperaturas de secagem estudadas. Porém, para temperatura de secagem a 80°C, os valores médios foram maiores em comparação com as outras temperaturas. A contração e o índice de contração volumétrica aumentaram com a redução do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*, em todas as temperaturas. A velocidade terminal experimental das sementes de *Raphanus sativus* é diretamente proporcional ao teor de água para as temperaturas analisadas, e a velocidade terminal teórica não difere da experimental. A força de ruptura necessária para deformar a semente de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água, com valores que variam de 15,03 a 27,08. A deformação aumenta com a redução do teor de água, variando de 0,12 a 0,15 x 10⁻³ m. A força máxima de ruptura e módulo proporcional de deformidade nas deformações fixas das sementes de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água. Os valores do calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de *Raphanus sativus* na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹. A energia livre de Gibbs tende a aumentar com a elevação do teor de água de equilíbrio, sendo seus valores positivos mostrando não espontaneidade no processo de dessorção das sementes de *Raphanus sativus*. A teoria compensatória entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de dessorção da água das sementes de *Raphanus sativus* controlado pela entalpia.

Palavras-chave: Nabo forrageiro. Pós-colheita. Qualidade de semente. Semente oleaginosa. Biodiesel.

ABSTRACT

SOUSA, Kelly Aparecida de. D.ra, **Characterization of the physical, mechanical and thermodynamic properties of *Raphanus sativus* L. seeds during drying and evaluation of quality during storage.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- Campus Rio Verde, junho de 2016. Adviser: Dr. Osvaldo Resende.

This paper aimed to study the steps of pre-processing of forage turnip grains and evaluate the quality during storage. The harvest of forage turnip was performed manually, when checking up the grain moisture content around 5.0 (w.b.%) determined by gravimetry. The experiment was carried out in Postharvest Vegetable Products Laboratory. The moistening of the forage turnip was held in B.O.D with low temperature and high relative humidity until the moisture content of 10.0; 9.0; 8.0; 7.0; 6.0; 5.0 (w.b.%) in order to set the moisture content to be recommended for the safe storage of the product. The temperature and relative humidity of the air moistening were monitored by means of a psychrometer installed inside the B.O.D. Subsequently, the product was packed in plastic bottles for 270 days, and the samples were evaluated every three months (0, 90, 180 and 270 days storage) in three replications, with respect to electrical conductivity, germination, index germination rate (GSI) and quality analysis of the extracted oil. Drying influence was observed in the physical properties forage turnip grains over reduction of moisture content. Moisture content in grains was used at 0.48 (d.b. decimal) which were subjected to ventilation drying in a forced air under three temperature conditions: 40, 60 and 80 ° C. During drying, for each moisture content obtained (0.48; 0.32; 0.25; 0.19; 0.09 and 0.04 decimal bs), there were determined the physical properties bulk density and true density, masses contraction and volumetric mass, intergranular porosity and terminal velocity. Mechanical properties

were evaluated by determining the maximum compressive force to deformation and the proportional fixed deformity modulus under compression in rest position, determining the force required to rupture the integument disruption of dried beans at 40 ° C for moisture content 0.31; 0.18; 0.12; 0.08 and 0.05 (d.b.decimal).

The drying experiments will be assembled according to a factorial in a completely randomized design with ten repetitions. Data were analyzed using regression and Tukey test at 5% significance. The thermodynamic properties were determined for water desorption processes, and there were determined enthalpy values, entropy, Gibbs free energy and enthalpy entropy compensation theory. The moisture content of the *Raphanus sativus* seeds declined over the storage time, coming into equilibrium with the environment. The storage time of 270 days along with different water levels did not reduce the germination of seeds of *Raphanus sativus*, and its values above 99%. There was no significant difference in electrical conductivity values over the storage time. The quality of the oil seeds was influenced by storage and the initial moisture content of time, showing values above allowed parameters for the production of biodiesel. The bulk density and true density values for seeds increased with the reduction of moisture content for all drying temperatures studied. However, to drying temperature of 80 ° C, the mean values are higher compared to other temperatures. The shrinkage and shrinkage rate increased with reduction in moisture content of the seeds, at all temperatures. Experimental terminal velocity of *Raphanus sativus* seeds is directly proportional to the water content for the measured temperatures, and the theoretical terminal velocity does not differ from the experimental. The breaking force required to deform the *Raphanus sativus* seeds increases with the reduction of moisture content, with values ranging from 15.03 to 27.08. The deformation increases with the reduction of moisture content ranging from 0.12 to 0.15 x 10⁻³ m. The maximum breaking strength is proportional deformity modulus of deformation in fixed *Raphanus sativus* seeds, and increases with the decrease of water content. With the elevation in the equilibrium moisture content, there is an increase in differential entropy and Gibbs free energy, which has positive values, showing non-spontaneity in the process of desorption in the seeds. The theory of enthalpy-entropy compensation can be satisfactorily applied to the sorption phenomenon, and the process of water desorption of forage turnip seeds is controlled by enthalpy.

Key words: Forage Turnip. Postharvest . Seed quality. Oilseed. Biodiesel

INTRODUÇÃO GERAL

Cerca de 40% de toda a energia consumida no mundo provém de combustíveis de origem fóssil. Essas fontes são limitadas e, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é extremamente relevante. Os óleos vegetais aparecem como alternativa para a substituição dos tradicionais combustíveis originados do petróleo. Esta possibilidade de utilização de combustíveis de origem agrícola em motores é acentuadamente atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por ser uma fonte renovável de energia e pelo fato de seu desenvolvimento permitir redução da dependência de importação de petróleo (FERRARI et al., 2005).

As principais matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais. Entretanto, o potencial competitivo do biodiesel é limitado pelo preço desses óleos, que, por sua vez, influenciam o preço final deste combustível (SANTORI et al., 2012). Isso porque estes óleos são produzidos por culturas como soja, girassol, milho, canola, entre outros, que sofrem competição com o setor alimentício.

Dessa forma, é importante o estudo do potencial de culturas não alimentares, como, por exemplo, o pinhão-manso (BERCHMANS e HIRATA, 2008; PARAWIRA, 2010), crambe (COSTA et al., 2012; WAZILEWSKI et al., 2013), nabo forrageiro (SOUSA et al., 2011; SOUZA et al., 2012; MORAES e ROSSETTO, 2013), entre outras, que possam ser cultivadas somente para fins de produção do biodiesel, evitando o desequilíbrio entre os setores.

As sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) apresentam teores de óleo entre 40% e 54%, permitindo que sua extração seja feita de forma mecânica, com bom rendimento, dispensando a necessidade de complexos industriais para extração por solventes, como no caso da soja (DOMINGOS, 2005). Ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos por qualquer tipo de óleo vegetal, porém nem todo óleo vegetal pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biocombustível.

Alguns óleos vegetais apresentam propriedades indesejáveis como elevado grau de insaturação e alta viscosidade, que são transferidas para o biodiesel (RAMOS et al., 2003).

No Brasil, essa planta tem sido cultivada nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste como adubo verde e planta de cobertura em sistemas de cultivos conservacionistas, a exemplo do plantio direto (CRUSCIOL et al., 2005), e vem se expandindo para regiões em que predominam altas temperaturas. No município de Jataí (Goiás), a cultura do *Raphanus sativus* foi promissora na produção de biomassa para cobertura de solo (SOUZA et al., 2008); em Montes Claros, no Norte de Minas Gerais, o cultivo dessa espécie como adubo verde proporcionou incrementos na produtividade da cultura sucessora (VALADARES et al., 2012).

Sabendo do interesse das empresas de sementes pelo produto, é necessário conhecer os aspectos fisiológicos dessa espécie, pois suas sementes nem sempre são imediatamente processadas, havendo necessidade de armazená-las até o ano seguinte para sua semeadura (SOUZA et al., 2012).

1. Secagem

Na escolha do método de secagem, o fator quantidade de sementes é limitante e, quando se necessita secar grandes quantidades, é imprescindível a utilização da secagem artificial, cujos custos de operação estão relacionados, principalmente, com volume, velocidade de secagem e temperatura do ar (GARCIA et al., 2004). A redução do teor de água das sementes, além de provocar seu encolhimento, influencia diretamente a alteração das suas propriedades físicas durante a secagem. Desta forma, a correta determinação das propriedades físicas é de suma importância na otimização dos processos industriais, projeto e dimensionamento de equipamentos utilizados nas operações de colheita e pós-colheita (GARCIA et al., 2004).

O conhecimento de todo o processo de produção para a obtenção de sementes com alta qualidade torna-se indispensável, uma vez que rachaduras e quebras ocorrerão nas sementes se os esforços, aos quais são submetidas, excederem a força de resistência do material. Dessa forma, algumas características mecânicas têm sido estudadas para predição do comportamento das sementes, em função do teor de água e temperatura, quando submetidas a diferentes tipos de tensões (LIU et al., 1990).

Peske e Villela (2006) citam como vantagens a colheita das sementes com teor de água elevado e a secagem artificial: a) possibilidade de planejar a colheita; b) possibilidade de colher mais horas por dia e mais dias por safra; c) menor perda do produto por deiscência/degrana natural; e d) colheita de sementes ou sementes de qualidade potencialmente superior.

Naturalmente, são diversos os fatores que interferem na viabilidade do produto, tanto do ponto de vista morfológico quanto fisiológico, destacando-se, entre eles, as condições climáticas e de manejo durante sua produção, colheita, manuseio, secagem e armazenamento. Nesse sentido, a redução do teor de água como resultado da secagem atua diretamente na diminuição do metabolismo, o que pode contribuir para diminuir a taxa de deterioração e aumentar o tempo em que as sementes podem ser armazenadas por longos períodos, sem perda da qualidade (CARLESSO et al., 2008).

No entanto, durante a secagem, condições de temperatura e umidade relativa do ar que geram elevadas taxas de remoção de água podem afetar substancialmente a qualidade das sementes. A temperatura, a umidade relativa, a velocidade do ar, a taxa de secagem, o teor de água inicial e final, o sistema de secagem empregado e o tempo de permanência do produto na câmara de secagem são os principais parâmetros que podem estar associados à redução da qualidade (BROOKER et al., 1992).

Vários autores estudaram o comportamento de produtos oleaginosos durante o processo de secagem como pinhão manso (ULLMANN et al., 2010), crambe (OLIVA et al., 2012; COSTA et al., 2012) e girassol (DODE et al., 2012).

2. Propriedades físicas

Pesquisadores que têm desenvolvido estudos para a avaliação das principais propriedades físicas de produtos agrícolas, como, por exemplo, mamona (BARBOSA et al., 2010) e pinhão manso (SIQUEIRA et al., 2012), mostraram sua aplicação prática em projetos de máquinas e estruturas. Recentes descobertas científicas têm melhorado a manipulação e o processamento dos materiais biológicos com a utilização de processos mecânicos, térmicos, elétricos, óticos, entre outros, mas pouco se conhece sobre as características físicas dos produtos (AMIN et al., 2004).

Segundo Goneli et al. (2011), informações a respeito do tamanho, volume, porosidade e massa específica, entre outras características físicas dos produtos agrícolas, são consideradas de grande importância para estudos que envolvem

transferência de calor e massa e movimentação de ar em massas granulares. Sendo assim, para o desenvolvimento dos maquinários utilizados nas etapas de colheita e pós-colheita, são de fundamental importância a determinação e o conhecimento do comportamento das propriedades físicas das sementes.

Cada produto apresenta características particulares de geometria e composição química, fazendo com que se comporte de forma diferente durante o processo de secagem. Logo, informações teóricas a respeito desta singularidade são relevantes para auxiliar no desenvolvimento de equipamentos e adaptações daqueles já existentes, visando a obter maior rendimento nesta etapa fundamental durante o período pós-colheita.

3. Propriedades mecânicas

Durante a colheita, manuseio, transporte e armazenamento, as sementes são submetidas a uma série de pressões estáticas e dinâmicas de várias magnitudes, como impactos em altas velocidades, causando escoriações, esmagamento e trincas, aumentando sua suscetibilidade à deterioração durante o armazenamento (BARGALE et al., 1995).

A quebra da estrutura das sementes é a principal causa da acidificação do óleo, comprometendo sua qualidade. O conhecimento das características dos produtos agrícolas sob compressão torna-se crucial para projetos de máquinas eficientes para a debulha ou descascamento (GRUPTA e DAS, 2000).

Com base na curva de “força-deformação”, obtida pelo teste de compressão, podem-se obter parâmetros que caracterizam a resposta do material quando submetido a uma carga. Para material não biológico de forma geométrica regular, ao dividir a força pela área da seção transversal e a deformação pelo comprimento inicial do espécime, obtém-se a curva “tensão-deformação específica”. Para a maioria dos materiais, o comportamento inicial da curva de “tensão-deformação específica” é linear (elástico), sendo a inclinação da reta denominada módulo de elasticidade ou de Young, único para cada material.

No caso de corpos convexos (sementes, frutos e vegetais intactos), a determinação do módulo de elasticidade por meio das curvas de “força-deformação”, obtidas de testes de compressão entre placas paralelas, torna-se mais complexa. O

contorno convexo do produto faz com que as áreas de contato entre o material e as placas variem de acordo com a deformação do produto (RIBEIRO et al., 2007).

As características compressivas de oleaginosas foram primeiramente reportadas para soja por Bilanski (1987), tendo sido determinadas a força e a energia necessárias para iniciar a ruptura do tegumento da semente. Para a compressão da soja com o hilo na posição horizontal, a força média de ruptura variou entre 57,8 a 44,4 N, respectivamente, quando o teor de água variou de 1,0 para 16,0 (% b.s.). Já Ribeiro et al. (2007) verificaram que a força máxima de compressão, para deformação fixa de 2 mm, variou entre 302,72 e 72,5 N, com a redução do teor de água das sementes de soja de 58,0 para 9,3 (% b.s.) na posição de repouso.

Bargale et al. (1995) notaram que a força máxima de compressão decresce linearmente com o aumento do teor de água das sementes de canola e trigo, e que para as sementes de girassol a redução do teor de água influencia suas propriedades mecânicas com o aumento da força de ruptura e redução da deformação (GRUPTA e DAS, 2000).

4. Armazenamento

Durante a fase de pós-colheita dos grãos e ou sementes, um manejo inadequado pode conduzir a uma rápida deterioração da qualidade fisiológica. A atividade microbiana pode causar efeitos indesejáveis como descoloração do tegumento, contribuir para o aquecimento da massa armazenada e perdas de matéria seca por meio da utilização de carboidratos, proteínas e lipídeos como fonte de energia durante a respiração (MAGAN e ALDRED, 2007).

De acordo com Buckeridge et al. (2004), as sementes têm sido estudadas quanto à composição química de suas reservas, e esse interesse não ocorre somente pelo seu teor nutritivo, mas por serem úteis na confecção de produtos industrializados entre diversos fins.

O processo de deterioração das sementes é inevitável, promovendo redução do vigor e ficando mais suscetíveis a estresses durante a germinação e, eventualmente, perdendo sua capacidade de se desenvolver e produzir uma planta saudável. O perfeito entendimento desse processo não é importante exclusivamente para os bancos de germoplasma, sendo também relevante para a indústria de sementes (BRAGANTINI, 2005).

Os problemas no armazenamento de produtos agrícolas são objeto de estudo permanente, visando a prolongar a qualidade dos materiais armazenados, sejam eles sementes ou grãos para consumo, evitando perdas durante este período. Segundo Bragantini (2005), o prejuízo anual que a economia sofre em consequência das perdas em pós-colheita chega a mais de 20% da safra de grãos e sementes do país (SILVA et al., 2010).

As sementes oleaginosas apresentam menor potencial de armazenamento que as amiláceas, pela menor estabilidade química dos lipídios em relação ao amido, uma vez que uma elevação moderada da temperatura, como consequência do processo respiratório, já é suficiente para a decomposição dos lipídios e elevação da taxa de deterioração (FANAN et al., 2009).

Como acontece em outras culturas, a utilização de sementes de alta qualidade é fundamental para o estabelecimento de populações adequadas em campo. Para uma análise mais completa da qualidade fisiológica de sementes, há necessidade de complementar as informações fornecidas pelo teste de germinação com testes de vigor, que possibilitem selecionar os lotes mais adequados para comercialização e que forneçam, com maior precisão, informações para a semeadura. Os testes rápidos, dentro deste contexto, são importantes para a avaliação da qualidade fisiológica, pois permitem obter subsídios para a rápida tomada de decisões (DODE et al., 2012).

Os produtos agrícolas têm a propriedade de fazer trocas de água sob a forma de vapor com o ambiente que os envolve. Essas trocas acontecem com ganho ou perda de água, fenômenos conhecidos, respectivamente, por adsorção e dessorção, de acordo com as características higroscópicas recíprocas do produto e do ar. A afinidade existente entre a água e os outros componentes (lipídeos, amido, açúcar, proteínas etc.) de um produto define sua higroscopicidade (BROOKER et al., 1992).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMIN, M. N.; OSSAIN, M. A.; ROY, K. C. Effects of moisture content on some physical properties of lentil seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 83-87, 2004.

BARBOSA, L.S.; REIS, R.C.; REIS, J.S.; LIMA, M.L.; DEVILLA, I.A. Avaliação das propriedades físicas da mamona (*Ricinus communis* L.) cultivar Paraguaçu, **Revista Agrotecnologia**, v.1, n.1, p.89-98, 2010.

BARGALE, P.C.; IRUDAYARAJ, J.; MARQUIST, B. Studies on rheological behaviour of canola and wheat. **Journal Agricultural of Engineering Research**, v.61, n.4, p.267-274, 1995.

BERCHMNS, H.J.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v.99, n.06, p.1716-1721, 2008.

BILANSKI, W. **Mechanical properties of soybeans**. In: REZNICEK, R. (Ed.) Physical Properties of Agricultural Materials and Products. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1987. p.363-368.

BRAGANTINI, C. Alguns aspectos do armazenamento de sementes e sementes de feijão. Santo Antônio de Goiás: **Embrapa Arroz e Feijão**, 2005, 28p.

BROOKER, D.B.; Bakker-Arkema, F.W.; Hall, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: van Nostrand Reinhold, 1992. 450p.

BUCKERIDGE, M. S.; AIDAR, M. P. M.; SANTOS, H. P. DOS.; TINÉ, M. A. S. 2004. **Acúmulo de reservas**. In: FERREIRA, A. G.; BORGHERETTI, F. (orgs). Germinação do básico ao aplicado. Porto Alegre: Artmed, p. 31-50.

CARLESSO, V.O.; BELBERT, P.A.; SILVA, R.F.; THIÉBAUT, J.T.L. Secagem, armazenamento e qualidade fisiológica de sementes de maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v.33, n.1, p. 9-18, 2008.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; GONÇALVES, D.N.; SOUSA, K.A. Qualidade dos frutos de crambe durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Sementes**, v.34, n.2, p.239-301, 2012.

CRUSCIOL, C. A. C.; LIMA, E. V.; ANDREOTTI, M.; MORO, E.; MACON, E. Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo-forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.2, p.161-168, 2005.

DODE, J.S.; MENEGHELLE, G.E.; MORAES, D.M.; PESKE, S.T. Teste de respiração para avaliar a qualidade fisiológica de sementes de girassol. **Revista Brasileira de Sementes**, v.34, n.4, p. 686-691, 2012.

DOMINGOS, A.K. **Otimização da etanólise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Curitiba, 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FANAN, S.; MEDINA, P.F.; CAMARGO, M.B.P.; RAMOS, N.P. Influência da colheita e do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de mamona. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n.1, p. 150-159, 2009.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n.1, p.19 - 23, 2005.

GARCIA, D.C.; BARROS, A.C.S.A.; PESKE, S.T.; MENEZES, N.L. A secagem de sementes. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 603-608, 2004.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; MAGALHÃES, F.E.A.; BAPTESTINI, F.M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.33, n.1, p.1-8, 2011.

GUPTA, R.K.; DAS, S.K. Fracture resistance of sunflower seed and kernel to compressive loading. **Journal of Food Engineering**, Dublin, v.46, n.2, p.1-8, 2000.

LIU, M.; HAGHIGHI, K.; STROSHINE, R.L.; TING, E.C. Mechanical properties of soybean cotyledon and failure strength of soybean kernel. **Transactions of the ASAE**, St Joseph, v.33, n.2, p.559-65, 1990.

MAGAN, N.; ALDRED, D. Post-harvest control strategies: Minimizing in the food chain. **International Journal of Food Microbiology**, v.119, n.1-2, p.131-139, 2007.

MORAES, C.S.B.; ROSSETTO, C.A.V. Testes de deterioração controlada e envelhecimento acelerado para avaliação do vigor em nabo forrageiro . **Revista Ciência Agronômica**, v.44, n.4, p.703-713, 2013.

PARAWIRA, W. Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. **Scientific Research and Essays**, v.5, n.14, p.1796-1808, 2010.

PESKE, S. T.; VILLELA, F. A. **Secagem de sementes**. In: PESKE, S. T.; LUCCA FILHO, O. A.; BARROS, A. C. S. A. Sementes: fundamentos científicos e tecnológicos. 2 ed. Pelotas: UFPel, 2006. p.332.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H.M. Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**. v.31, p. 28-37, 2003.

RIBEIRO, D. M.; CORREA, P.C.; FURTADO, B.F.; GONELI, A.L.D.; RESENDE, O. Propriedades mecânicas das sementes de soja em função do teor de água. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.27, n.2, p.493-500, 2007.

SANTORI, G.; NICOLA, G; MOGLI, M; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**. v. 92, p. 109-132. 2012.

SILVA, F. S.; PORTO, A. G.; PASCUALI, L. C.; SILVA, F. T. C. Viabilidade do armazenamento de sementes em diferentes embalagens para pequenas propriedades rurais. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.8, n.1, p.45- 56, 2010.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O. CHAVES, T.H. Propriedades físicas das sementes de pinhão manso ao longo da secagem em diferentes temperaturas. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, n.1, p. 2705-2714, 2012.

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

SOUZA, E.D.; CARNEIRO, M.A.C.; BANYS, V.L. Fitomassa e acúmulo de nitrogênio, em espécies vegetais de cobertura do solo para um Latossolo Vermelho distroférico de Cerrado. **Acta Scientiarum Agronomy**, v.30, n.4, p.525-531, 2008.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, 2009.

SOUZA, G.C.; SALES, J.F.; SILVA, F.G.; PEIXOTO, M.F. BARBOSA, R.V. Ocorrência de insetos e uso de inseticidas naturais e sintéticos no armazenamento de sementes de nabo forrageiro. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, n.4, p.1441-1448, 2012.

VALADARES, R.V.; DUARTE, R.F.; MENEZES, J.B.C.; FERNANDES, L.A.; TUFFI SANTOS, L.D.; SAMPAIO, R.A.; MOTA, T.C.; ALMEIDA, R.M. Fertilidade do solo e produtividade de milho em sistema de adubação verde no norte de Minas. **Planta Daninha**, v.30, n.3, p.505-516, 2012.

OLIVA, A.C.E.; BIAGGIONI, M.A.M.; CAVARIANI, C. Efeito imediato do método de secagem na qualidade de sementes de crambe. **Revista Energia na Agricultura**, v. 27, n.3, p.16-30, 2012.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J.F.; CHAVES, T.H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 3, p. 442-447, 2010.

WAZILEWSKI, W. T.; BARICATTI, R. A.; MARTINS, G. I.; SECCO, D.; SOUZA, S. N. M.; ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v.43, p.207-212, 2013.

OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade das sementes no armazenamento em diferentes teores de água, as propriedades físicas e mecânicas durante a secagem, assim como as propriedades termodinâmicas de dessorção das sementes de *Raphanus sativus* L..

CAPITULO I

ARMAZENAGEM DAS SEMENTES DE *Raphanus sativus* L. EM DIFERENTES TEORES DE ÁGUA

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade fisiológica e química das sementes *Raphanus sativus*, com diferentes teores de água, durante o armazenamento. A colheita das sementes foi feita manualmente com teor de água de 5,0 (% b.u.). Para o umedecimento, as sementes foram acondicionadas em câmara tipo B.O.D com temperatura 15 ± 5 °C e umidade relativa á 80 ± 4 %, até atingir os teores de água de 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0 (% b.u.). Posteriormente, o produto foi acondicionado em embalagens polipropileno por 270 dias em condições de ambiente de laboratório. As amostras foram avaliadas a cada 90 dias (0, 90, 180 e 270 dias de armazenamento), em três repetições, quanto aos testes de teor de água, condutividade elétrica, porcentagem de germinação, índice de velocidade de germinação (IVG) e análise de qualidade do óleo bruto extraído. O experimento foi montado segundo o esquema fatorial 6 x 4, em delineamento inteiramente casualizado e analisado por meio de regressão, e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível 5% de significância. Os teores de água das sementes de *Raphanus sativus* se reduziram ao longo do tempo de armazenamento, entrando em equilíbrio com o ambiente. O tempo de armazenamento de 270 dias não reduziu a germinação das sementes, sendo seus valores médios acima de 99%, e não houve diferença significativa nos valores de condutividade elétrica. A qualidade do óleo das sementes foi influenciada pelas condições do trabalho, com valores acima dos parâmetros permitidos para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Brassicaceae. Nabo forrageiro. Óleo bruto.

STORAGE *Raphanus sativus* L. SEEDS WITH DIFFERENT MOISTURE CONTENTS

Abstract: This paper aimed to evaluate the physiological and chemical quality of the seeds *Raphanus sativus*, with different moisture content during storage. Seed harvest was done manually with 5.0 moisture content (% w.b.). For moistening, the seeds were placed in B.O.D type chamber with temperature 15 ± 5 ° C and relative humidity at $80 \pm 4\%$, until the moisture content of 6.0; 7.0; 8.0; 9.0 and 10.0 (% w.b.). Subsequently, the product was packaged in polypropylene containers for 270 days in laboratory ambient conditions.

The samples were evaluated every 90 days (0, 90, 180 and 270 days of storage) in three repetitions, as the moisture content tests, electrical conductivity, germination percentage, germination speed index (GSI), and quality analysis of the extracted crude oil. The experiment was carried out according to the factorial 6×4 , completely randomized, and analyzed by regression, and the means were compared by Tukey test at 5% significance. The moisture content of the *Raphanus sativus* seeds declined over storage time, coming into equilibrium with the environment. The 270 days storage time did not reduce seed germination, and their average values above 99%, and there was no significant difference in electrical conductivity values. The quality of oil seeds was influenced by the work conditions with values above the allowed parameters for the production of biodiesel.

Key words: Brassicaceae. Forage turnips. Crude oil

INTRODUÇÃO

Entre as oleaginosas utilizadas para a extração de óleo para produção do biodiesel, o nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) apresenta-se como uma cultura de grande interesse, pela sua facilidade de produção e pelas condições de reciclagem de nutrientes no solo, reduzindo, assim, custos com adubação (SLUSZZ e MACHADO, 2006). O *Raphanus sativus* é uma planta de ciclo anual, família Brassicaceae, apresentando como principais características elevadas concentrações de óleo e

proteína, além do grande potencial de cultivo na região Centro-Oeste (SOUZA et al., 2009).

A extração do óleo pode ser feita por simples processo de prensagem a frio. Um fator importante é a sua baixa viscosidade, melhorando o desempenho do motor, destinando-se como bom óleo para produzir biodiesel. O teor médio de óleo nas sementes é de 35% em massa, e a produtividade é de 1500 kg/ha, e quando submetido à prensagem a frio, disponibiliza em média de 284 L/ha de óleo (PEREIRA, 2012).

A qualidade fisiológica das sementes tem sido um dos aspectos mais pesquisados nos últimos anos em consequência das diversas mudanças degenerativas, que podem ser de origem bioquímica, fisiológica e física e ocorrem após sua maturidade, estando associadas à redução do vigor das sementes. Assim, o armazenamento é prática fundamental para manter a qualidade fisiológica da semente e garantir a manutenção de vigor e viabilidade no período entre a colheita e a semeadura (AZEVEDO et al., 2003).

Um grande desafio para as instituições de pesquisa e empresas produtoras de sementes tem sido a avaliação do potencial fisiológico e a seleção de lotes comerciais. No caso das sementes de *Raphanus sativus*, as pesquisas ainda são também escassas, o que limita a obtenção e a comercialização de lotes de boa qualidade (NERY et al., 2009b).

Para o armazenamento eficiente das sementes, seu potencial fisiológico deve ser mantido pelo maior período possível, o que depende do conhecimento prévio de seu comportamento durante o armazenamento (COSTA, 2009). De acordo com ELIAS (2008), a armazenagem é o processo de guardar o produto, associada a uma sequência de operações tais como limpeza, secagem, tratamento fitossanitário, transporte, classificação etc., com o intuito de preservar as qualidades físicas e químicas das sementes, da colheita até o abastecimento. Após essas operações, as sementes devem obter uma série de qualidades desejáveis, como baixo teor de água, elevada massa específica, baixa degradação de componentes nutritivos, baixa susceptibilidade à quebra, baixa porcentagem de sementes danificadas, alta viabilidade e ausência de pragas, fungos ou bactérias.

De acordo com José et al. (2010), os sintomas fisiológicos mais evidentes decorrentes da deterioração das sementes ocorrem durante a germinação e o desenvolvimento inicial das plântulas. Outra manifestação da deterioração de sementes

durante o armazenamento tem sido a desestruturação do sistema de membranas como consequência do ataque aos seus constituintes químicos pelos radicais livres. A instabilidade química dos lipídios constitui um dos fatores preponderantes para a queda do desempenho das sementes de várias espécies, especialmente das oleaginosas.

As sementes oleaginosas apresentam menor potencial de armazenamento que as amiláceas, devido à menor estabilidade química dos lipídios em relação ao amido, uma vez que uma elevação moderada da temperatura, como consequência do processo respiratório, já é suficiente para a decomposição dos lipídios e elevação da taxa de deterioração (FANAN et al., 2009). E ao longo do armazenamento ocorre a formação de ácidos graxos livres resultantes da hidrólise do lipídio. Assim, a análise da acidez graxa permite, além de quantificar o processo deteriorativo, acusá-lo ainda nos estágios iniciais (BIAGGIONI e BARROS, 2006).

O objetivo neste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes teores de água e do tempo de armazenamento na qualidade das sementes e do óleo extraído das sementes de *Raphanus sativus*.

MATERIAL E MÉTODOS

As sementes de *Raphanus sativus*, cultivar CATI AL 1000, foram cultivadas no Campo Experimental do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde, localizado em Rio Verde-GO a 17° 47' 53" de latitude (S) e 51° 55' 53" de longitude (W). O experimento foi conduzido nos Laboratórios de Pós-Colheita de Produtos Vegetais e do Laboratório de Sementes.

A colheita das sementes foi feita manualmente, com teor de água de 5,0 (% b.u.), determinado por gravimetria (BRASIL, 2009). O umedecimento das sementes foi feito em câmara tipo B.O.D com temperatura de 15±5 °C e umidade relativa 80±4 %. Durante o processo, as bandejas contendo 0,5 kg de amostras foram pesadas, periodicamente, até atingir os teores de água de 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0 (% b.u.), para definir o melhor teor de água para o armazenamento seguro deste produto. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um psicrômetro instalado no interior da B.O.D.

Posteriormente, o produto foi acondicionado em embalagens plásticas de polipropileno com permeabilidade de 7,345 (g m⁻²d⁻¹) a 38 °C, 270 dias, mantidas em

condições de ambientais, em amostra de 0,4 kg do produto. Durante o armazenamento, a umidade relativa do ar e a temperatura foram registradas por um datalogger digital.

As amostras foram avaliadas a cada 90 dias (0, 90, 180 e 270 dias de armazenamento), em três repetições, quanto aos testes de teor de água, condutividade elétrica, porcentagem de germinação, índice de velocidade de germinação (IVG) e análise de qualidade do óleo extraído.

O teste de condutividade elétrica foi feito segundo a metodologia de Vieira e Krzyzanowski (1999), adaptado por Nery et al. (2009a), tendo sido utilizadas 25 sementes para quatro subamostras de cada tratamento, pesadas em balança analítica com resolução de duas casas decimais (0,01 g). As amostras foram colocadas para embeber em copos plásticos com 50 mL de água deionizada e mantidas em câmara do tipo B.O.D. com temperatura controlada a 25 °C, durante 6 horas. As soluções contendo os produtos foram levemente agitadas para uniformização dos lixiviados e, imediatamente, procedeu-se à leitura em condutivímetro digital portátil, sendo os resultados divididos pela massa do produto, expressos em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$ de sementes.

O teste de germinação do *Raphanus sativus* foi conduzido com quatro subamostras de 25 sementes de cada lote, acondicionadas em caixas tipo “gerbox” sobre papel mata-borrão umedecido com água destilada, equivalente a 2,5 vezes a massa do substrato seco, visando ao umedecimento adequado e, conseqüentemente, à uniformização dos testes. Em seguida, foram mantidas em germinador tipo “Mangelsdorf”, regulado a uma temperatura constante de 25 ± 2 °C. As avaliações foram feitas a partir do 1° dia após a semeadura e, em seguida, avaliou-se a cada dia até completar 20 dias, segundo os critérios estabelecidos nas Regras para Análise de Sementes (BRASIL, 2009). Computaram-se as porcentagens médias de germinação e o índice de velocidade de germinação (IVG), segundo Maguire (1962).

$$\text{IVG} = n_1 \cdot d_1^{-1} + n_2 \cdot d_2^{-1} \dots n \cdot d_n^{-1} \quad (1)$$

Em que:

n_1 : sementes germinadas no primeiro dia da contagem;

n_2 : sementes germinadas no segundo dia da contagem;

n_n : sementes germinadas no enésimo dia da contagem;

d_1 : primeiro dia;

d_2 : segundo dia; e

d_n : enésimo dia.

O óleo extraído foi caracterizado por meio das análises de teor de óleo, índice de acidez e índice de peróxido.

O teor de óleo foi determinado pela metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Cerca de 150 g de sementes foram separadas em três porções homogêneas e transferidas para um aparelho de extração tipo Soxhlet. Foram adicionados cerca de 500 mL de hexano (razão massa: volume de 1:10) e mantidos sob aquecimento constante, durante 8 horas. O solvente foi destilado sob pressão reduzida em um evaporador rotativo e o teor percentual de óleo foi determinado em relação à massa do produto.

O índice de acidez foi determinado pela metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 125 mL, foram colocados 1 a 2 g de cada amostra de óleo e adicionados 30 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (1:1), agitando-se até a completa diluição do óleo, acrescentando-se três gotas do indicador ácido/base fenolftaleína, procedendo-se à titulação com solução de KOH 0,025 M até o surgimento da coloração rósea, estável por 30 segundos. O índice de acidez foi calculado pela Equação (2):

$$IA = \frac{V \times N \times 56,1}{m} \quad (2)$$

Em que:

IA: Índice de acidez, (mg KOH g⁻¹ óleo);

V: volume da solução padronizada de KOH, em mL;

N: normalidade da solução de KOH; e

m: massa da amostra de óleo em g.

A solução de KOH foi padronizada, utilizando o biftalato de potássio seco, como padrão primário.

Para o índice de peróxido, foi utilizada a metodologia oficial, descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Em um erlenmeyer de 125 mL, foi colocado cerca de 1 g de cada amostra de óleo, adicionados 6 mL de solução de ácido acético glacial e clorofórmio (3:2) e 0,1 mL de solução saturada de iodeto de potássio, com agitação por cerca de 2 minutos. A seguir, foram adicionados 40 mL de água destilada e 0,1 mL de solução de amido a 1%, procedendo-se à titulação com solução de tiosulfato de sódio

a 0,01M até a mistura ficar transparente. O índice de peróxido foi obtido pela seguinte expressão:

$$IP = \frac{V \times N \times 1000}{m} \quad (3)$$

Em que:

IP: índice de peróxidos, meq (kg de amostra)⁻¹;

V: volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação da amostra, mL;

N: normalidade da solução de Na₂S₂O₃; e

m: massa da amostra, g.

A solução de tiosulfato de sódio foi padronizada, utilizando dicromato de potássio em meio ácido.

O experimento foi montado segundo o esquema fatorial 6 x 4, tendo nas parcelas os teores de água e o tempo de armazenamento, em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de regressão e as médias, comparadas pelo teste de Tukey ao nível 5% de significância.

RESULTADO E DISCUSSÃO

A temperatura média durante o armazenamento foi de 24,9 °C, e as médias para temperatura máxima e mínima foram 27,44° e 22,14°C, nos meses de fevereiro e julho de 2012, respectivamente. A umidade relativa do ar média durante o período de armazenamento foi de 49,73%, sendo que a máxima (64,5%) foi registrada em abril de 2012 e a mínima (39,2%) em novembro de 2012 (Figura 1).

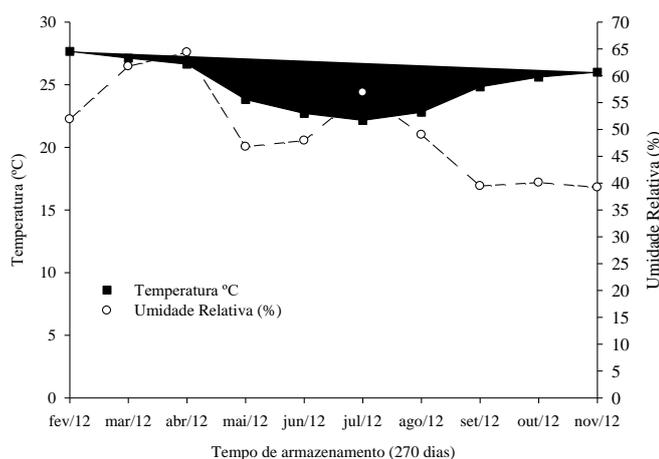


Figura 1. Temperatura e umidade relativa média do ambiente ao longo do armazenamento das sementes de *Raphanus sativus* durante 270 dias.

Tabela 1. Resumo da análise de variância para teor de água (TA), condutividade elétrica (CE), porcentagem de germinação, IVG, teor de óleo (TO), índice de acidez (IA) e índice de peróxido (IP), durante o armazenamento das sementes de *Raphanus sativus* com diferentes teores de água inicial (TAi), durante 270 dias

Fontes de variação	GL	Quadrados Médios						
		TA (% b.u.)	Germinação (%)	IVG	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)	TO (%)	IC (mg KOH.g ⁻¹ óleo)	IP (meq.(kg de óleo ⁻¹))
TAi	5	17,766**	0,267 ^{NS}	0,010 ^{NS}	28,739 ^{NS}	25,653 ^{NS}	24,75**	118,28**
Tempo	3	10,083**	0,241 ^{NS}	0,017 ^{NS}	24,323 ^{NS}	176,662**	53,18**	1394,92**
TAi X Tempo	15	0,875**	0,541 ^{NS}	0,020 ^{NS}	32,419 ^{NS}	25,950 ^{NS}	3,47**	16,30**
Erro	48	0,143	0,444	0,138	19,987	21,245	1,36	5,82
CV (%)		5,37	0,67	0,95	8,25	17,08	18,9	8,64

**Significativo a 1% pelo teste F; ^{NS} Não significativo, CV: coeficiente de variação.

Os valores médios do teor de água das sementes de *Raphanus sativus* foram significativos quanto à interação teor de água inicial e tempo de armazenamento, mostrando que, ao longo do tempo de armazenamento, os teores de água se reduziram.

Não houve diferença entre os testes de germinação, IVG e condutividade elétrica nos diferentes teores de água e ao longo do tempo de armazenamento do *Raphanus sativus*, mostrando que, nas condições do ensaio, as características fisiológicas foram mantidas.

O teor de óleo foi significativo quanto ao tempo de armazenamento. Os índices de acidez e peróxido tiveram diferença quando ocorreu interação entre teores de água inicial e tempo de armazenamento. Analisando os valores médios de teor de água, Tabela 2, observa-se que, com a redução do teor de água ao longo do armazenamento, houve aumento dos valores médios dos índices de acidez e peróxido.

Os teores iniciais de água das sementes *Raphanus sativus* foram 10,0; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0 e 5,0 %, e no final dos 270 dias, os teores de água foram de 4,4; 5,6; 5,3; 6,4 e 7,2 (% b.u). As sementes tiveram seus teores de água reduzidos ao longo do tempo de armazenamento, entrando em equilíbrio higroscópico com a umidade relativa do ar. Esta redução do teor de água pode estar relacionada à permeabilidade da embalagem em que as sementes foram armazenadas, que permitiu troca de vapor d'água com o ambiente (Figura 2).

De acordo com Marcos Filho (2005), o uso de embalagens e o tipo de permeabilidade ao vapor d'água juntos podem manter a qualidade de sementes, ao condicionarem menores trocas de vapor entre as sementes e a atmosfera do ambiente

em que estão armazenadas. As embalagens utilizadas no armazenamento devem ajudar a diminuir a velocidade do processo de deterioração, mantendo o teor de água inicial das sementes armazenadas, com o intuito de diminuir a respiração (TONIN e PEREZ, 2006).

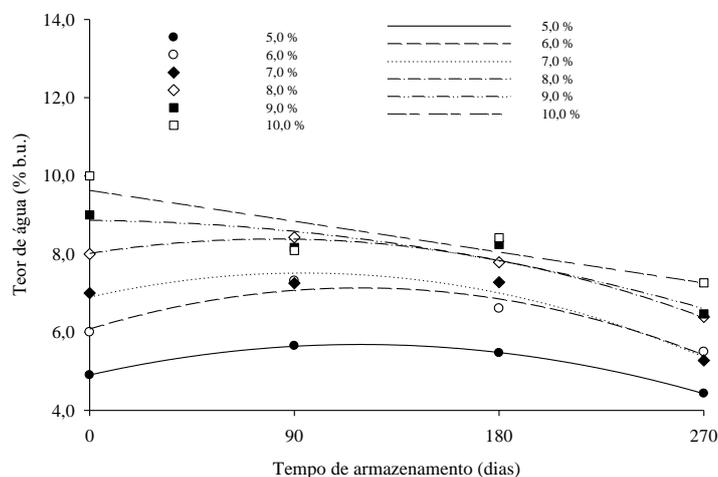


Figura 2. Valores experimentais e estimados do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*, durante o armazenamento.

Segundo Bragantini (2005), as sementes armazenadas se deterioram aceleradamente quando a temperatura de armazenamento se eleva. Nessa condição, o processo respiratório é intensificado pelo teor de água das sementes. Quando o teor de água se encontra na faixa segura para o armazenamento, o processo respiratório se mantém baixo, prolongando a manutenção da qualidade do produto armazenado. No entanto, ao aumentar o teor de água, o processo respiratório se intensifica, acelerando a deterioração das sementes.

Tabela 2. Equações quadráticas ajustadas para o teor de água em função do tempo de armazenamento das sementes de *Raphanus sativus*

TAi (% b.u)	Equação Quadrática	R ² (%)
5,0	TA=-0,4217** Ep ² +1,0770** Ep+4,9987**	0,99
6,0	TA=-0,6067** Ep ² +1,5987** Ep+6,0803**	0,93
7,0	TA=-0,5625** Ep ² +1,1732** Ep+6,9098**	0,94
8,0	TA=-0,1558** Ep ² +0,8212* Ep+8,0145**	0,99
9,0	TA=-0,2367** Ep ² -0,0433 ^{NS} Ep+8,8617**	0,89
10,0	TA=-0,7883** Ep+9,6250**	0,78

TA: Teor de água (% b.u.); Ep: Tempo de armazenamento (dias). *Significativo a 5 % pelo teste t; ^{NS} Não significativo.

A equação quadrática se ajustou para descrever o comportamento das sementes de *Raphanus sativus* nos teores de água de 9,0; 0,8; 0,7; 0,6 e 0,5 (% b.u.), porém o único

ajuste significativo para a perda de água ao longo do armazenamento no teor de 10,0% b.u.) foi o linear.

Os valores da germinação foram superiores a 99% para todos os tratamentos e, conseqüentemente, um alto valor de IVG ao longo do armazenamento evidencia a manutenção da qualidade das sementes, em decorrência da redução dos valores do seu teor de água (Tabela 3).

Tabela 3. Médias da condutividade elétrica, porcentagem de germinação e IVG durante o armazenamento em diferentes teores de água iniciais (TAi) das sementes de *Raphanus sativus*, em diferentes tempos de armazenamento, por 270 dias

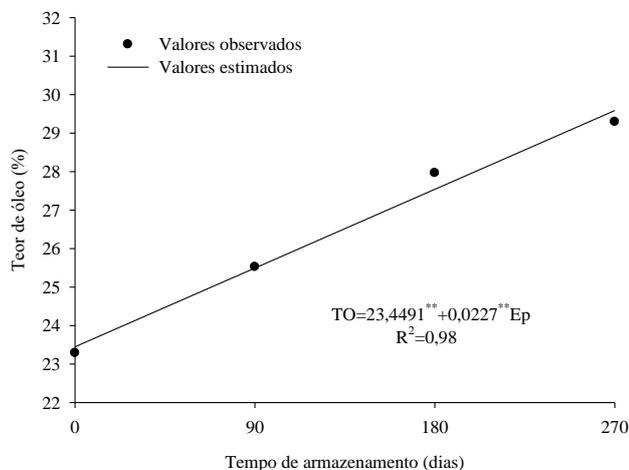
TAi (%)	Meses de armazenamento											
	Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)				Germinação (%)				IVG			
	0	90	180	270	0	90	180	270	0	90	180	270
5,0	57,53	51,76	51,18	48,82	100	90	100	99,3	12,5	12,3	12,5	12,4
6,0	59,21	51,21	53,65	49,37	100	100	100	100	12,5	12,5	12,5	12,5
7,0	54,20	55,26	47,02	56,15	100	99	100	99,3	12,5	12,4	12,5	12,4
8,0	56,73	53,63	54,06	58,06	100	100	99	100	12,5	12,5	12,3	12,5
9,0	52,67	56,01	53,85	54,76	99	100	100	100	12,4	12,5	12,5	12,5
10,0	54,11	54,25	58,35	58,69	100	100	99,7	99	12,5	12,5	12,5	12,3
M	54,19				99,8				12,4			

Zonta et al. (2014) observaram que a germinação das sementes de pinhão manso armazenadas em ambiente de laboratório e em embalagem plástica foi superior a 85% até os 360 dias.

O valor médio de condutividade elétrica ao longo do armazenamento e em todas as temperaturas foi de 54,19 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, baixo em comparação ao observado por Smaniotto et al. (2014) em sementes de soja armazenadas a 27 °C em diferentes teores de água ao longo de 180 dias, que encontraram valores acima de 140 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, e por Costa et al. (2012), os quais, ao estudarem o armazenamento de sementes de crambe em condição ambiente, observaram aumento dos valores de condutividade elétrica no período de 360 dias, com valores superiores a 219,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

O teste de condutividade elétrica baseia-se no princípio de que com o processo de deterioração ocorre a lixiviação dos constituintes celulares das sementes embebidas em água devido à perda da integridade dos sistemas celulares. Desse modo, baixa condutividade elétrica significa alta qualidade da semente e alta condutividade, ou seja, maior saída de lixiviados da semente, resulta em seu menor vigor (VIEIRA e KRZYZANOWSKI, 1999).

Constata-se o acréscimo dos valores de teor de óleo ao longo do armazenamento, sendo representado satisfatoriamente pela equação linear (Figura 3).



**Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 3. Ajuste da curva de regressão para as médias de teor de óleo das sementes de *Raphanus sativus* ao durante de armazenamento.

Os resultados dos teores de óleo bruto do *Raphanus sativus* indicam que houve diferenças entre os tempos de armazenamento (Tabela 4). O teor de óleo extraído não foi afetado pelos teores de água, encontrando para os teores de água iniciais de 5,0 (% b.u.): $29,78 \pm 6,41\%$; 6,0 (% b.u.): $30,19 \pm 5,04\%$; 7,0 (% b.u.): $33,82 \pm 9,82\%$; 8,0 (% b.u.): $28,85 \pm 5,84\%$; 9,0 (% b.u.): $29,34 \pm 6,95\%$; 10,0 (% b.u.): $29,90 \pm 13,26\%$. Valores semelhantes foram obtidos por Mandal et al. (2002) ao analisarem um banco de germoplasma de brássicas da Índia, cujos teores de lipídios em *Raphanus sativus* estiveram entre 30,7 e 35,6%, com média de 33,0%.

Tabela 4. Médias dos valores de índice de acidez e índice de peróxido do óleo extraído das sementes de *Raphanus sativus* armazenadas durante 270 dias com diferentes teores de água iniciais

TAi (% b.u)	Tempo de armazenamento (dias)							
	Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹ óleo)				Índice de peróxido (meq.(kg de óleo ⁻¹))			
	0	90	180	270	0	90	180	270
5,0	3,92 a	3,31 a	3,65 a	6,98 a	15,21a	23,50 a	23,82 ab	31,37a
6,0	3,90 a	5,77 ab	5,63 a	7,01 ab	17,68 ab	22,97 a	21,67 a	36,27 b
7,0	2,65 a	3,45 a	5,27 a	8,95 ab	19,68 ab	25,92 a	25,08 abc	42,76 b
8,0	5,46 ab	5,15 ab	5,70 a	8,31 ab	22,77 b	24,07 a	27,84 bcd	42,82 b
9,0	5,45 ab	6,30 b	9,87 b	9,46 ab	23,26 b	24,78 a	30,77 cd	43,35 b
10,0	6,93 b	5,65 ab	9,56 b	9,81 b	21,44 b	25,63 a	30,99 d	46,02 b

*Médias seguidas da mesma letra na coluna, para cada tempo de armazenamento, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Worang et al. (2008) citam que, durante o armazenamento em ambiente com temperatura não controlada e uso de embalagem plástica, sementes de pinhão manso apresentam decréscimo no conteúdo de lipídios, na viabilidade e no vigor e acréscimo no conteúdo de ácidos graxos livres e na atividade da enzima lipase, sendo que o período máximo de armazenamento deve ser um mês.

Com o aumento dos valores de teor de água inicial, há um acréscimo nos valores de acidez e peróxido em todos os tempos de armazenamento (Tabela 4).

Os ácidos graxos são constituintes dos óleos na forma de mono, di e triglicerídios, e uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência deste processo é que o produto se torna mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia de trigliceróis, liberando seus constituintes principais - os ácidos graxos (ALVES et al., 2009).

O índice de acidez permite a quantificação de substâncias ácidas presentes no óleo, determinando a hidrólise/oxidação sofrida por ele, sendo, portanto, um dado fundamental para a determinação do estado de conservação do óleo. Os valores do índice de acidez das sementes de *Raphanus sativus* estão entre 2,7 a 9,8 mg KOH g⁻¹ óleo⁻¹. Segundo a Portaria N° 255, de 15 de setembro de 2003, da ANP, o biodiesel não pode ter índice maior que 0,80 mg KOH g⁻¹ ou 3% g de ácido oleico, sendo que valor igual ou inferior pode resultar na eliminação da etapa de neutralização, reduzindo, assim, etapas de tratamento da matéria-prima, que, geralmente, demandam tempo, custos e geração de resíduos para o descarte (RODRIGUES FILHO, 2010; CANDEIA, 2008).

Há aumento dos valores de acidez com aumento dos teores de água ao longo do armazenamento, Tabela 4, mostrando maior intensificação na oxidação dos lipídios, contribuindo para a degradação da qualidade do óleo. Um índice de acidez elevado influencia na hidrólise do biodiesel e na sua oxidação e pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídios, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, e no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor (SOUZA et al., 2009).

Bezerra et al. (2015) encontraram valores entre 9,1 e 7,5 mL de KOH 100g⁻¹ MS em sementes de crambe armazenadas em sacos herméticos a 25 °C e 65,4% de

umidade relativa e teor de água á 8,03%. Sravanthi et al. (2013), avaliando o efeito das condições de armazenamento em lentilhas vermelhas, observaram aumento de seis vezes no valor de ácidos graxos livres quando armazenadas a 40 °C, com teor de água 17,5% b.u.

De acordo com Knothe et al. (2006), o ácido predominante no óleo de *Raphanus sativus* é o oleico (C18:1), encontrado em concentrações muito superiores ao ácido linoleico (C18:2). Essas proporções superiores de ácido monoinsaturado proporcionam maior estabilidade oxidativa, menor degradação e menor quantidade de resíduos sólidos no biodiesel gerado pelo óleo desta cultura, diferentemente da soja e do girassol.

O índice de peróxido indica presença de substâncias capazes de oxidar o iodato de potássio, indicando o grau de oxidação do óleo (MORETTO e FETT, 1986). Com base nos dados obtidos, pode-se observar que os teores de água de armazenamento influenciaram no aumento nos valores de índice de peróxido, tendo os valores encontrados ficado entre 15,21 e 46,02 (meq. Kg de óleo⁻¹).

Valores de índice de peróxido compreendidos entre 1 e 5 (meq. Kg de óleo⁻¹) são classificados com baixo estado de oxidação; valores entre 5 e 10 (meq. Kg de óleo⁻¹) são caracterizados por moderado estado de oxidação; e valores entre 10 e 20 (meq. Kg de óleo⁻¹) são classificados com alto estado de oxidação (O'BRIEN, 2004).

Então de acordo com essa classificação as sementes de *Raphanus sativus* nas condições de diferentes teores de água e tempo de armazenamento.

Araújo et al. (2008), estudando sementes de mamona, informaram que o índice médio de peróxido apresentado pelo óleo dos genótipos em estudo foi de 0,012 meq 1000 g⁻¹, inferior ao valor máximo recomendado para a mamona (10 meq1000 g de amostra⁻¹). Malacrida (2003), estudando o óleo de crambe, observou que ele também apresenta possibilidades de deterioração oxidativa dentro do limite permitido.

Segundo Goneli (2008), durante a avaliação da qualidade das sementes e do óleo de mamona ao longo do armazenamento, houve aumento dos valores do índice de peróxido durante os 180 dias de armazenamento, com 6,1 (% b.u.).

Embora os peróxidos não apresentem nem sabor nem odor, são rapidamente decompostos, mesmo sob temperatura ambiente, em aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, furanos e lactonas, ocasionando sabor e odor desagradáveis nos óleos e gorduras (EYS et al., 2004; O'BRIEN, 2004).

CONCLUSÕES

Os teores de água das sementes de *Raphanus sativus* se reduziram ao longo do tempo de armazenamento, entrando em equilíbrio com o ambiente.

O tempo de armazenamento de 270 dias juntamente com os diferentes teores de água não reduziram a germinação das sementes de *Raphanus sativus*, sendo seus valores acima de 99%.

Não houve diferença significativa nos valores de condutividade elétrica ao longo do tempo de armazenamento.

A qualidade do óleo das sementes de *Raphanus sativus* foi influenciada pelo tempo de armazenamento e pelo teor de água inicial, mostrando valores acima dos parâmetros permitidos para a produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. F.; GUIMARÃES, S. M.; ABREU T. C.; SILVA, R. D. **Índices de Acidez Livre e de Peróxido**. Relatório para a Disciplina de Bioquímica, Curso Técnico de Química Industrial, Centro de Educação Profissional Hélio Augusto de Sousa, São José dos Campos, SP, 2009.

ARAÚJO, I. M. S.; GONDIM, T.M.S.; SOUSA, J.S.; OLIVEIRA, N.A.; SOARES, A.B.; ARAÚJO, D.R.; FREITAS, B.T. Caracterização físico-química do óleo de genótipos de mamona. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, ENERGIA E RICINOQUÍMICA, 3., 2008, Ceará. **Anais eletrônicos...** Ceará: Universidade Regional do Cariri – URCA, 2008.

AZEVEDO, M. R. Q. A.; GOUVEIA, J. P. G.; TROVÃO, D. M. M.; QUEIROGA, V. P. Influência das embalagens e condições de armazenamento no vigor de sementes de gergelim. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande-PB, v. 7, n. 3, p. 519-524, 2003.

BEZERRA, P. H. S.; BIAGGIONI, M. A. M.; SILVA, M. A. P.; SPEROTTO, F. C. S.; BRANDÃO, F. J. B. Efeito do armazenamento na qualidade dos grãos e do óleo de crambe para produção de biodiesel. **Revista Energia na Agricultura**, v. 30, n.3, p.310-318, 2015.

BIAGGIONI, M. A. M.; BARROS, R. E. Teste de acidez graxa como índice de qualidade em arroz. **Ciência e Agrotecnologia**, v.30, n.4, p.679- 684, 2006.

BRAGANTINI, C. Alguns aspectos do armazenamento de sementes e sementes de feijão. Santo Antônio de Goiás: **Embrapa Arroz e Feijão**, 2005, 28p.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 395p.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

COSTA, C. J. **Armazenamento e conservação de sementes de espécies do Cerrado**. Planaltina-DF: Embrapa Cerrados, 2009. 30p

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; GONÇALVES, D.N.; SOUSA, K.A. Qualidade dos frutos de crambe durante o armazenamento. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n.2 p. 294 - 302, 2012.

ELIAS, M.C. **Manejo tecnológico da secagem e do armazenamento de sementes**. Editora Universitária / UFPel, Pelotas, 2008. 363 p.

EYS, J.E.; OFFNER, A.; BACH, A. **Manual of quality analyses for soybean products in the feed industry**. Fourqueux: ASA, 2004. 115 p.

FANAN, S.; MEDINA, P.F.; CAMARGO M.B.P.; RAMOS, N.P. Influência da colheita e do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de mamona. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n.1, p. 150-159, 2009.

GONELI, A. L. D. Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento. 2008. 199p. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para análises de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JOSÉ, S. C. B. R.; SALOMÃO, A. N.; COSTA, T. S. A.; SILVA, J. T. T. T.; CURTI, C. S. Armazenamento de sementes de girassol em temperaturas subzero: Aspectos fisiológicos e bioquímicos. **Revista Brasileira de Sementes**, v.32, n.3, p.29-38, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Editora Edgard Blucher, Cap.1, 340p. 2006.

KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D. Deterioração controlada. In:KRZYZANOWSKI, F.C.; VIEIRA, R.D.; FRANÇA- NETO, J.B.(eds.). **Vigor de sementes: conceitos e testes**. Londrina: ABRATES, 1999. cap.6, p.1-8.

MAGUIRE, J.D. Speed of germination aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, v.2, n.1, p.176-177. 1962.

MALACRIDA, C. R. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê - óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 245-249, 2003.

MARCOS FILHO, J. **Fisiologia de sementes de plantas cultivadas**. Piracicaba: Esalq, 2005. 495 p.

MANDAL, S.; YADAV, S.; SINGH, R.; BEGUM, G.; SUNEJA, P.; SINGH, M. Correlation studies on oil content and fatty acid profile of some Cruciferous species. **Genetic Resources and Crop Evolution**, v.49, p.551-556, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. Florianópolis: UFSC, 1986.

NERY, M. C; CARVALHO, M. M.; GUIMARÃES, R.M. Teste de vigor para avaliação da qualidade de sementes de nabo forrageiro. **Informativo Abrates**, v. 19, n.01, p. 09-20, 2009a.

NERY, M. C.; CARVALHO, M. L.; OLIVIERA, J. A.; KATAOKA, V. Y. Beneficiamento de sementes de nabo forrageiro. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n.4, p.036-042, 2009b.

O'BRIEN, R.D. **Fat an oils**. In: O'BRIEN R.D. (Ed.). *Fats and oils formulating and processing for applications*. Boca Raton: CRC Press, 2004, p.175-232,616p.

PEREIRA, P.P. **Biodiesel e agricultura familiar: estudos do nabo forrageiro**. Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco-PR. 2012.

RODRIGUES FILHO, M. G. **Cardanol e Eugenol Modificados – Uso Como Antioxidantes no Controle do Processo Oxidativo do Biodiesel Etilico de Algodão**. Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa 2010.

SLUSZZ, T.; MACHADO, J.A.D. 2006. Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar. **In: 6º Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas.

SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, 2009.

SMANIOTTO, T.A.S.; RESENDE, O.; MARÇAL,K.A.F.;OLIVEIRA, D.E.C.; SIMONS,G.A. Qualidade fisiológica das sementes de soja armazenadas em diferentes condições. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.4, p.446–453, 2014.

SRAVANTHI, B.; JAYAS, D.S.; LAGUSUNDARAM, K.; CHELLADURAI, V.; WHITE, N.D.G. Effect of storage conditions on red lentils. **Journal of Stored Products Research**, Oxford, v. 53, n. 8, p. 48-53, 2013.

TONIN, G. A.; PEREZ, S. C. J. G. A. Qualidade fisiológica de sementes de *Ocotea porosa* (Nees et Martius ex. Nees) após diferentes condições de armazenamento e semeadura. **Revista Brasileira de Sementes**, Pelotas, v. 28, n. 2, p. 26-33, 2006.

VIEIRA, R. D.; KRZYZANOWSKI, F. C. **Teste de condutividade elétrica**. In: KRZYZANOWSKI, F. C.; VIEIRA, R. D.; FRANÇA NETO, J. B. (ed.). Vigor de sementes: Conceitos e testes. Londrina: ABRATES, 1999. Cap.4, p.1-26

ZONTA, J.H.; ARAÚJO, E.F.; ARAÚJO, R.F.; ZONTA, J.H.; DIAS, L.A.S.; RIBEIRO, P.H. Armazenamento de sementes de pinhão manso em diferentes embalagens e ambientes. **Bioscience Journal**, v. 30, n. 2, p. 599-608, 2014.

WORANG, R. L.; DHARMAPUTRA, O. S.; MIFTAHUDIN, R. S. The quality of physic nut (*Jatropha curcas* L.) seeds packed in plastic material during storage. **Biotropia**, v. 15, n. 1, p. 25-36, 2008.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES FÍSICAS E VELOCIDADE TERMINAL DAS SEMENTES DE *Raphanus sativus* L.

Resumo: O objetivo nesse trabalho foi verificar a influência da secagem nas propriedades físicas das sementes de *Raphanus sativus* ao longo da redução do teor de água. Foram utilizadas sementes com teor de água a 0,48 (decimal b.s.), submetidas à secagem em estufa com ventilação de ar forçada em três condições de temperatura - 40, 60 e 80 °C. E para cada teor de água obtido (0,48; 0,32; 0,25; 0,19; 0,09 e 0,04 decimal b.s.), foram determinadas as propriedades físicas (massas específicas aparente e unitária, contração volumétrica da massa, índice de contração volumétrica e porosidade intergranular). O experimento foi instalado segundo esquema fatorial 3 x 6, em delineamento inteiramente casualizado. Para velocidade terminal, o experimento foi instalado segundo esquema fatorial 2 x 5, nas temperaturas de 40 e 60°C, nos teores de água (0,25; 0,19; 0,14; 0,09 e 0,04 decimal b.s.). Os dados foram analisados por meio de regressão e pelo teste de Tukey ao nível 5% de significância. Os valores de massa específica aparente e unitária aumentam com a redução do teor de água para todas as temperaturas de secagem estudadas, e a 80°C os valores médios são maiores em comparação às outras temperaturas. A contração e o índice de contração volumétrica aumentaram com a redução do teor de água em todas as temperaturas. A velocidade terminal experimental das sementes de *Raphanus sativus* é diretamente proporcional ao teor de água para as temperaturas analisadas, e a velocidade terminal teórica não difere da experimental.

Palavras-chave: Oleaginosa. Secagem. Nabo forrageiro.

PHYSICAL PROPERTIES AND TERMINAL VELOCITY OF SEEDS

Raphanus sativus L.

Abstract: This paper aimed to check the influence of drying on the physical properties of the *Raphanus sativus* reduction of moisture content. Moisture content in seeds used was 0.48 (d.b. decimal), subjected to drying in an oven with forced air ventilation under three temperature conditions: 40, 60 and 80 ° C.

And for each moisture content obtained (0.48 ; 0.32; 0.25; 0.19; 0.09 and 0.04 decimal d.b), there were determined the physical properties (bulk density and true density, volumetric mass shrinkage, volumetric shrinkage index and intergranular porosity).

The experiment was carried out according to factorial 3 x 6, in a completely randomized design. For the terminal velocity, the experiment was carried out in a factorial 2 x 5, at temperatures of 40 and 60 ° C, in moisture content (0.25; 0.19; 0.14; 0.09 and 0.04 decimal d.b.). The data were analyzed by regression and Tukey test at 5% significance level. Apparent specific mass and single mass values increased with the reduction of moisture content for all drying temperatures studied, and at 80 ° C, the average values are greater compared to other temperatures.

The shrinkage and shrinkage index increased with reduction moisture content at all temperatures. Experimental terminal velocity of *Raphanus sativus* seeds is directly proportional to the moisture content for the measured temperatures, and the theoretical terminal velocity does not differ from the experimental.

Key words: Oleaginous. Drying. Forage turnips.

INTRODUÇÃO

O *Raphanus sativus* é uma oleaginosa com potencial de se destacar no cenário econômico brasileiro devido à crescente busca por novas fontes alternativas de combustíveis, pois os óleos provenientes de produtos vegetais surgem como alternativa para substituição aos tradicionais combustíveis originados do petróleo (FERRARI et al., 2005).

De acordo com Araújo et al. (2014), em virtude de ser necessária a expansão de novas áreas de plantio, torna-se indispensável a procura por mais informações sobre o comportamento das culturas, com foco principal nos processos de operação pós-colheita. Para a produção de sementes sadias e de qualidade elevada, é preferível que o produto seja colhido antecipadamente quando ainda apresenta elevado teor de água, visando a minimizar as perdas ocasionadas no campo pelo ataque de insetos e microrganismos. Assim, a secagem, por sua vez, é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e a estabilidade das sementes considerando que a redução da quantidade de água do material reduz a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento.

A redução do teor de água é um dos fatores essenciais que influenciam na variação das propriedades físicas dos materiais vegetais durante a secagem (RESENDE et al., 2005).

Goneli et al. (2011) afirmam que a caracterização das propriedades físicas das sementes apresentadas durante a secagem é de fundamental importância para o manejo correto destas culturas após a colheita a fim de minimizar os custos de produção para maior competitividade e manutenção da qualidade do produto. Informações como tamanho, volume, porosidade e massa específica, entre outras, são ferramentas imprescindíveis no estudo envolvendo transferência de calor e massa e movimentação de ar em uma massa de sementes.

Neste sentido, inúmeros autores têm investigado as variações das propriedades físicas em função do teor de água e de outros fatores durante a secagem, para diversos produtos, como *Hordeum vulgare* (TAVAKOLI et al., 2009), *Vigna unguiculata* (LANARO et al., 2011), *Citrullus colocynthis lanatus* (BANDE et al., 2012), *Arachis hypogaea* (ARAÚJO et al., 2013) e *Helianthus annuus* (CORADI et al., 2015).

Entre as propriedades físicas, destaca-se a porosidade intergranular, que está associada à resistência que a camada de sementes oferece à movimentação do ar, sendo largamente utilizada nos projetos de equipamentos para secagem e armazenamento de grãos e sementes. É necessário se conhecer o volume de ar no interior de um silo, pois tal informação é fundamental para os cálculos da concentração de fumigantes ou da quantidade de ar necessária para a completa troca de ar nesse ambiente (MAYOR; SERENO, 2004).

Por mais evoluída que esteja a ciência no momento, não é possível produzir sementes com precisão de forma e tamanho. No entanto, é possível otimizar a engenharia para empregá-la na produção agrícola. Essa otimização ocorre por meio das novas informações das propriedades físicas e aerodinâmicas que surgem da evolução das ciências agrárias, possibilitando a formulação e a evolução de novos projetos de máquinas e equipamentos, evitando, dessa maneira, desperdício do produto (NUNES, 2009).

Desde a implantação da cultura até as etapas de pré-processamento e beneficiamento, é necessário que os equipamentos sejam projetados de acordo com suas características físicas, porém a falta desses equipamentos específicos leva ao uso inadequado de maquinários destinados a outras culturas, podendo ocorrer perdas qualitativas e quantitativas desde a colheita até o armazenamento (COUTO et al., 2004).

Para a avaliação das operações que envolvem o uso de fluxos de ar, torna-se necessária a determinação das propriedades aerodinâmicas do ar. Um objeto em queda livre, imerso em uma corrente de ar ascendente e com densidade inferior à do material, está sujeito à ação de três tipos de força: a força gravitacional, a força devida ao empuxo do fluido e a força de resistência ao arraste do material. No momento em que essas grandezas vetoriais se equilibram, o objeto passa a se deslocar com velocidade constante, denominada velocidade terminal (MOHSENIN, 1986).

Considerando a importância do processo de secagem e da necessidade de informações para o desenvolvimento de equipamentos utilizados no processo, este trabalho foi conduzido com o objetivo de determinar o efeito da temperatura de secagem sobre as principais propriedades físicas e a velocidade terminal das sementes de *Raphanus sativus*.

MATERIAL E MÉTODOS

Sementes de *Raphanus sativus*, cultivar CATI AL 1000, foram cultivadas no Campo Experimental do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde, localizado em Rio Verde-GO a 17° 47' 53" de latitude (S) e 51° 55' 53" de longitude (W). O experimento foi conduzido nos Laboratórios de Pós-Colheita de Produtos Vegetais.

A cultura foi monitorada durante seu ciclo para que fossem obtidos produtos com a máxima qualidade e de um mesmo local, a fim de evitar influência sobre os

resultados. Foi feita a colheita mecânica quando se verificou teor de água de 0,48 (decimal b.s.). Após a homogeneização e preparação das amostras, os produtos foram submetidos à secagem em estufa com ventilação de ar forçada em três condições de temperatura - 40, 60 e 80 °C. A umidade relativa do ar de secagem foi monitorada por meio de um psicrômetro instalado no interior da estufa. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até atingir o teor de água final de 0,04 (decimal b.s.). O acompanhamento da redução da massa durante a secagem foi feito com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01g. Os teores de água do *Raphanus sativus* foram determinados pelo método da estufa (BRASIL, 2009). Durante a secagem, para cada teor de água obtido (0,48; 0,32; 0,25; 0,19; 0,09 e 0,04 decimal b.s.), as amostras foram homogeneizadas e encaminhadas para a determinação de suas propriedades físicas, em três repetições.

As propriedades físicas analisadas foram massas específicas aparente e unitária, contração volumétrica da massa e porosidade intergranular.

A massa específica aparente (ρ_{ap}), expressa em kg m^{-3} , foi determinada por uma balança eletrônica de peso hectolítrico com resolução de 0,1 g (GEHAKA – BK 4001), utilizando um recipiente com capacidade de 252,3 mL, com as mesmas dimensões do cilindro de 1 litro.

A porosidade intergranular (ε) foi determinada em uma proveta contendo 100 mL de sementes de *Raphanus sativus*, na qual foi adicionado hexano, segundo recomendação de Donadon et al. (2012), com auxílio de uma bureta de 50 mL para preencher os espaços vazios da massa. A porosidade foi obtida medindo a quantidade de hexano adicionado à massa do produto, e os resultados foram expressos em %.

A massa específica unitária (ρ_u), expressa em kg m^{-3} , foi obtida indiretamente em função da porosidade e da massa específica aparente, segundo equação descrita por Mohsenin (1986):

$$\rho_u = \frac{\rho_{ap}}{(1 - \varepsilon)} \quad (1)$$

Em que:

ρ_{ap} : massa específica aparente, kg m^{-3} ;

ρ_u : massa específica unitária, kg m^{-3} ; e

ε : porosidade intergranular, decimal.

A contração volumétrica da massa (ψ) foi determinada utilizando uma proveta de 250 mL. Para cada teor de água, sementes de *Raphanus sativus* foram colocadas na proveta com auxílio de um funil com altura preestabelecida em 0,36 m, e a contração da massa foi obtida verificando a redução do volume durante a secagem, utilizando a seguinte expressão:

$$\psi = \frac{V_t}{V_0} \quad (2)$$

Em que:

ψ : contração volumétrica da massa, decimal;

V_0 : volume inicial, mL; e

V_t : volume no tempo t, mL.

O índice de contração volumétrica ($\check{\psi}$) foi obtido por meio da seguinte expressão, e os resultados foram expressos em %:

$$I\psi = (\psi_0 - \psi_t) \cdot 100 \quad (3)$$

Em que:

$\check{\psi}$: índice de contração volumétrica da massa, %;

ψ_0 : contração volumétrica inicial da massa, decimal; e

ψ_t : contração volumétrica no tempo t, decimal.

A velocidade terminal experimental foi determinada para as sementes de *Raphanus sativus* nas temperaturas de 40 e 60 °C e teores de água de 0,25; 0,19; 0,14; 0,09, e 0,4 (decimal b.s.). A velocidade terminal experimental foi avaliada utilizando o equipamento protótipo de coluna de ar, Figura 1, composto por um ventilador centrífugo conectado a um tubo de acrílico transparente, com diâmetro de 0,150 m e 2,30 m de comprimento. A 2,15 m da parte superior, instalou-se uma tela perfurada para colocação do produto. Acoplou-se um reticulador para uniformizar a distribuição da velocidade do ar na seção transversal do tubo. O ventilador é acionado por um motor trifásico de 1,5 cv e o controle da vazão do fluxo de ar foi feito por um registro instalado na entrada de ar.

A velocidade terminal foi determinada em três repetições para cada um dos 5 teores de água para as sementes de *Raphanus sativus*. Para isso, foram pesados e espalhados na parte central da tela perfurada 15,0 gramas de amostra (SILVA et al., 2003). O fluxo de ar foi regulado até o início do processo de flutuação do produto e então foi posicionado um anemômetro em três partes da saída de ar do tubo para as leituras da velocidade do ar.

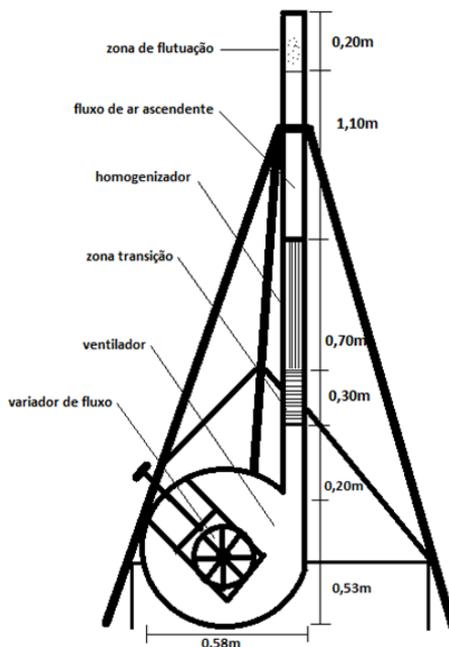


Figura 1. Desenho esquemático do protótipo para determinação da velocidade terminal experimental.

Para o cálculo da velocidade terminal estimada, utilizou-se a equação proposta por Hawk et al. (1966):

$$V_t = \left[\frac{2 \times W(P_p - P_f)}{C \times P_p \times P_f \times A_p} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Em que:

V_t : velocidade terminal, $m \cdot s^{-1}$;

W : peso das partículas, N;

P_p : massa específica da partícula, $kg \cdot m^{-3}$;

P_f : massa específica do fluido, $kg \cdot m^{-3}$;

C : coeficiente de arrasto, adimensional; e

A_p : área projetada das partículas, normal ao seu movimento em relação ao fluido, m^2 .

Para o cálculo da área projetada estimada da semente, foi utilizada a seguinte Equação, desenvolvida por Agrawal, citado por Soares (1986):

$$A_p = \pi \times B \times A \quad (5)$$

em que:

A_p : área projetada, m^2 ;

A : semieixo maior, m; e

B : semieixo menor, m.

Tanto o coeficiente aerodinâmico de arraste (C) quanto a velocidade terminal (Vt) são funções da forma da partícula e do número de Reynolds (Re).

Segundo Mohsenin (1986), o número de Reynolds pode ser calculado por meio da expressão:

$$R_e = \frac{D_{eq} \cdot V_t \cdot \rho_a}{\mu} \quad (6)$$

Deste modo,

$$V_t = \frac{R_e \cdot \mu}{D_{eq} \cdot \rho_a} \quad (7)$$

Combinando as equações 6 e 7, tem-se que:

$$C R_e^2 = \frac{2 \cdot m \cdot g \cdot D_{eq}^2 \cdot \rho_a \cdot (\rho_p - \rho_a)}{\mu^2 \cdot A_p \cdot \rho_p} \quad (8)$$

Em que:

C: Coeficiente aerodinâmico de arraste, adimensional;

m: massa da partícula, kg;

g: aceleração da gravidade, m s⁻²;

D_{eq}: diâmetro equivalente da partícula, m;

ρ_a: massa específica do ar, Kg m⁻³;

ρ_p: massa específica da partícula, Kg m⁻³; e

μ= viscosidade do ar, Kg ms⁻¹.

Uma vez conhecido o valor de CRe² e com o auxílio da Figura 2, é possível a determinação de Re e Ce e, assim, obter a velocidade terminal teórica.

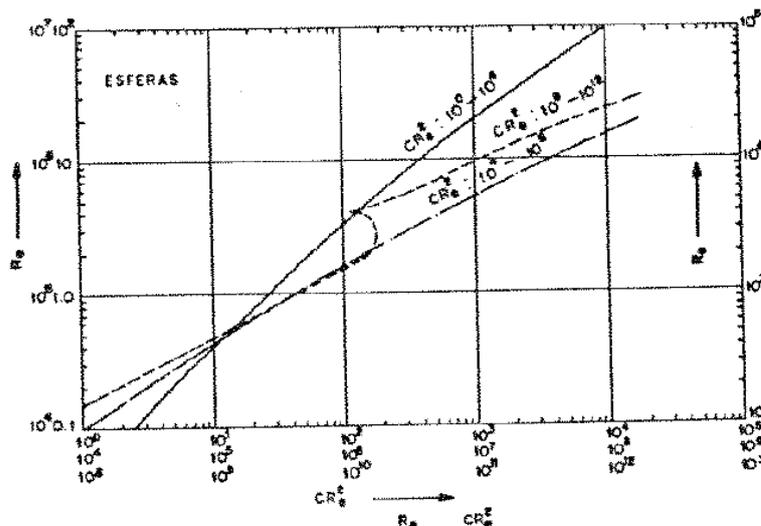


Figura 2. Número de Reynolds versus CR_e^2 (MOHSENIN, 1986).

Para as propriedades físicas, o experimento foi instalado segundo esquema fatorial 3×6 , sendo três temperaturas de secagem (40, 60 e 80 °C) e seis teores de água (0,48; 0,32; 0,25; 0,19; 0,09 e 0,04 decimal b.s.), em delineamento inteiramente casualizado. Para velocidade terminal, o experimento foi instalado segundo esquema fatorial 2×5 , sendo duas temperaturas de secagem (40 e 60 °C) e cinco teores de água (0,25; 0,19; 0,14; 0,09 e 0,04 decimal b.s.). Os dados foram analisados por meio de regressão e pelo teste de Tukey ao nível 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se observar na Tabela 1 que os valores médios de porosidade intergranular, massa específica aparente, massa específica unitária, contração volumétrica e o índice de contração foram significativos, tendo ocorrido interação entre temperatura de secagem e diferentes teores de água. Porém, os valores médios da velocidade terminal experimental foram significativos quantos aos tratamentos isolados.

Tabela 1. Resumo da análise de variância para os valores médios de porosidade (ϵ), massa específica aparente (ρ_a), massa específica unitária (ρ_u), contração volumétrica (ψ), índice de contração ($I\psi$) e velocidade terminal (V.T) em diferentes temperaturas (T) de secagem e teores de água (Ta) (decimal b.s.)

Quadrados médios							
FV	GL	ϵ (%)	ρ_a (kg m ⁻³)	ρ_u (kg m ⁻³)	ψ (decimal)	$I\psi$ (%)	V.T (m s ⁻¹)
Ta	7	6,3263 **	0,000530 **	0,003336 **	0,120255 **	3051,701409 **	0,264329 **
T	2	15,9193 **	0,000240 **	0,003821 **	0,012088 **	122,491546 **	0,066455 **
Ta X T	14	3,9048 **	0,000102 **	0,001124 **	0,000630 **	11,089348 **	0,009554 ^{NS}
Erro	48	1,4613	0,000008	0,000452	0,120255 **	0,0000029	0,012332
CV (%)		3,71	0,46	2,14	0,54	0,54	8,16

** Significativo a 1%; ^{NS} Não significativo pelo teste F.

Constata-se, de acordo com a Figura 3A, aumento nos valores da massa específica aparente das sementes de *Raphanus sativus* com redução do teor de água durante a secagem, com valores de 591,6 kg m⁻³ para 626,01, de 591,6 kg m⁻³ para 606,39 e de 591,6 kg m⁻³ para 599,59, nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C, respectivamente.

O ajuste das curvas quadráticas foi significativo para as temperaturas de 40 e 60°C, e para a temperatura de 80 °C foi mostrada uma média geral dos valores.

Este comportamento está de acordo com a maioria dos produtos vegetais, segundo Tavakoli et al. (2009), para sementes de cevada, e segundo Firouzi et al. (2009), para sementes de amendoim.

Este comportamento não foi constatado por Gonçalves et al. (2014), que, trabalhando com secagem dos frutos de crambe, observaram que com redução do teor de água há redução dos valores de massa específica aparente, com valores variando 338,27-274,57 kg m⁻³, 304,4-291,72 kg m⁻³ e 338,27-291,72 kg m⁻³, com teor de água entre 0,36 a 0,09 (decimal b.s.), nas temperaturas de 37,0; 59 e 84 °C.

Segundo Araujo et al. (2015), como a massa específica é uma relação entre a massa e o volume do produto durante a secagem, a taxa de redução do volume é maior do que a taxa de perda de massa em decorrência da redução do teor de água. Assim, para a maioria dos produtos vegetais, ocorre aumento da massa específica aparente com a redução do teor de água, o mesmo que ocorreu com as sementes de *Raphanus sativus*.

Para a temperatura de 60 °C, não foi ajustada uma curva de regressão, pois ela não foi significativa, assim foi mostrada a média geral dos valores (Figura 3B).

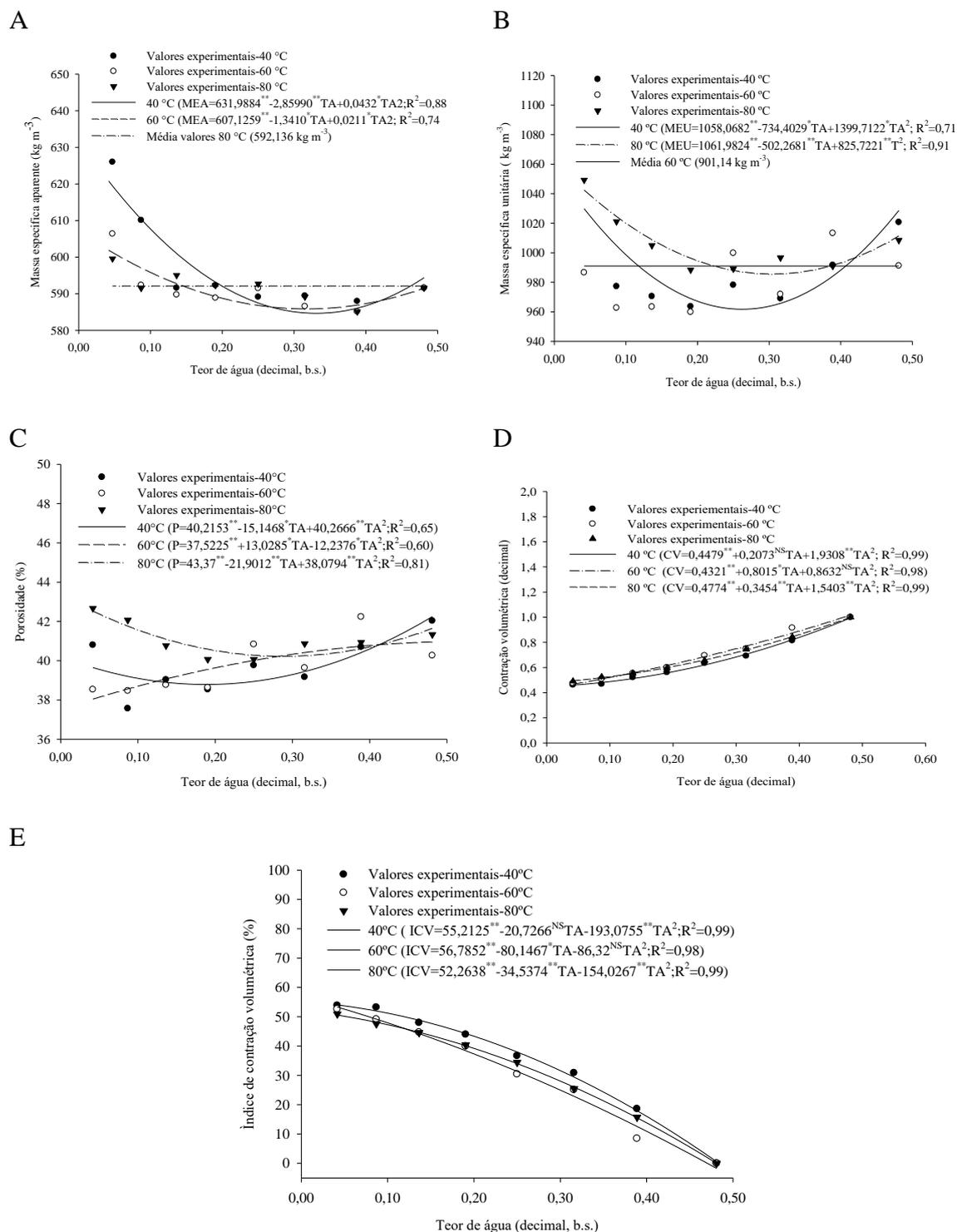


Figura 3. Massa específica aparente (A), massa específica unitária (B), porosidade intergranular (C), contração volumétrica (D) e o índice de contração volumétrica (E) das sementes de *Raphanus sativus* sob diferentes temperaturas de secagem em cada teor de água determinado.

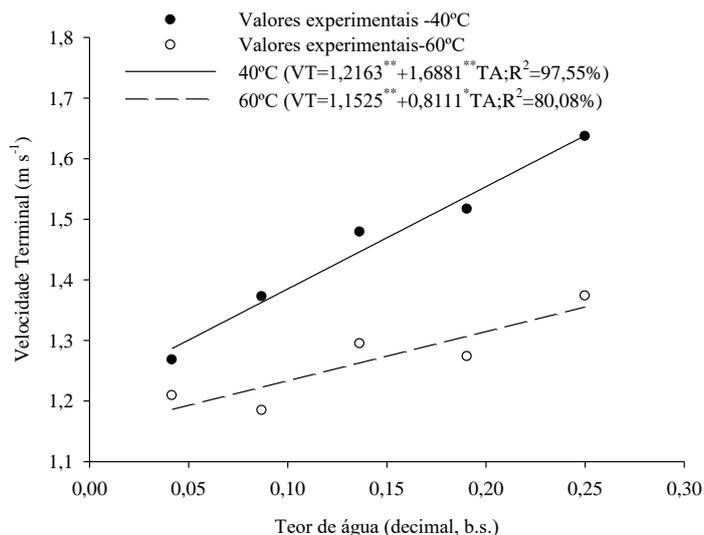
Com o processo de secagem, a massa específica unitária final aumentou 1057,47; 986,54 e 1049,246 kg m⁻³ para as temperaturas de 40, 60 e 80 °C,

respectivamente, o que não foi observado por Siqueira et al. (2012) para a massa específica unitária de pinhão manso, que se reduziu para 209,2; 194,3; 187,9; 189,9 e 198,8 kg m⁻³ durante a secagem nas temperaturas de 45, 60, 75, 90 e 105 °C, respectivamente. Essa diferença nos valores está relacionada com a forma e o tamanho das sementes, pois as sementes de *Raphanus sativus* têm menor tamanho ($\pm 3,00$ mm) em comparação com as sementes de pinhão manso.

Verifica-se que os valores diminuem com redução do teor de água na faixa entre 0,48 e 0,14 (b.s.). Posteriormente, esses valores tenderam a aumentar com a redução do teor de água, observados para as temperaturas de secagem de 40 e 80 °C. Para a temperatura de secagem de 60 °C, observou-se redução dos valores de porosidade com diminuição do teor de água em toda a faixa analisada (Figura 3C). De acordo com McMinn e Magee (1997), esta redução é devida às modificações estruturais associadas às alterações celulares do produto, em função da retirada de água durante o processo de secagem.

A contração, Figura 3D, e o índice de contração volumétrica, Figura 3E, aumentam para todas as temperaturas. A remoção de água diminui o volume e altera a forma do produto, o que ocasiona redução dos espaços intercelulares e promove aumento da intensidade da contração volumétrica. Siqueira et al. (2012), trabalhando com sementes de pinhão manso, tiveram maiores valores de índice de contração volumétrica quando submetidas a temperaturas mais altas (90 e 105 °C). Segundo esses autores, o estudo da redução volumétrica durante o processo de secagem permite estimar o volume ocupado pela massa de sementes. Além disso, o conhecimento da contração volumétrica do produto durante a secagem pode otimizar a operação e o manejo dos secadores que reduzem a carga de sementes no final da secagem, perdendo em eficiência energética.

Para os valores de velocidade terminal experimental, foi observada diferença entre as temperaturas de secagem e os teores de água, porém não houve efeito conjunto entre os fatores (Tabela 1).



**Significativo a 1%; *Significativo a 5% pelo teste t.

Figura 4. Valores da velocidade terminal experimental de sementes de *Raphanus sativus* em diferentes condições de secagem.

Nota-se na Figura 4 que com o aumento dos valores de teor de água há um acréscimo nos valores da velocidade terminal e que o modelo linear se ajustou adequadamente aos dados da velocidade terminal experimental, com elevado coeficiente de determinação (R^2), semelhante ao constatado por Nunes (2009) para sementes de quinoa com valores de velocidade terminal de 2,92; 3,04; 3,07; 3,09; 3,23; 3,27 e 3,35 $m s^{-1}$ para os teores de água 12,8; 13,8; 14,8; 15,7; 17,7; 18,3 e 19,7 (% b.s.), respectivamente. Peixoto (2012), trabalhando com sementes de *Brachiaria brizanta*, cv Xaraés, com valores de 0,77; 0,90; 1,17; 1,3 e 1,43 $m s^{-1}$, encontrou teores de água de 12; 14; 16; 18 e 20 (% b.s.), tendo o modelo linear permitido prever a velocidade terminal destas espécies.

O aumento do teor de água altera as características físicas do produto, entre elas a massa, a forma e o volume, fazendo com que seja resistente ao deslocamento quando o produto é submetido ao fluxo de ar, aumentando a velocidade terminal das sementes (NUNES, 2009).

A determinação da velocidade terminal, de acordo com Pinheiro (1975), baseia-se no princípio de que uma partícula em queda livre em uma corrente de ar ascendente está sujeita a três tipos de forças - a gravitacional, empuxo do ar e a força resistente - e no instante em que estas grandezas vetoriais se equilibram, a partícula passa a se mover a uma velocidade constante, denominada velocidade terminal.

Tabela 2. Médias dos valores da massa específica unitária, diâmetro equivalente da partícula, área projetada da partícula, coeficiente aerodinâmico de arrasto teórico (Ct), Número de Reynolds (Re) e velocidade terminal teórica para as sementes de *Raphanus sativus*, em função do teor de água

Ta (decimal b.s.)	ρ_u (kg m ⁻³)	Deq(m)	Ap(m ²)	Ct	Re	Vt teórica (ms ⁻¹)
25,0	978,14	0,0256	0,0201	0,084	275,422	1,994
19,0	963,62	0,0256	0,0201	0,098	255,228	2,009
14,0	970,44	0,0256	0,0201	0,097	248,871	2,032
9,0	977,21	0,0256	0,0201	0,100	230,921	1,992
4,0	1057,47	0,0256	0,0201	0,114	213,344	1,984

Para os valores de diâmetro equivalente da partícula e área projetada da partícula, considerou-se que, durante a redução do teor de água, não ocorre contração da semente de *Raphanus sativus* significativa para ser mensurada (Tabela 3).

Os valores da velocidade terminal teórica das sementes de *Raphanus sativus* não apresentaram diferenças, conforme a análise de variância (Tabela 3).

Tabela 3. Análise de variância para os valores da velocidade terminal teórica (Vt teórica) e do coeficiente aerodinâmico de arraste (Ct), das sementes de *Raphanus sativus*

FV	GL	Ct	Vt teórica (ms ⁻¹)
		Quadrados Médios	
Teor de água	4	0,000296*	0,010923 ^{NS}
Erro	10	0,00069	0,009520
Total	14		
CV (%)	8,35	4,95	

*Significativo a 5%; ^{NS} não significativo pelo teste F.

Os valores médios da velocidade terminal teórica foram 1,99; 2,0; 2,03; 1,99; 1,98 e os da velocidade terminal experimental foram 1,51; 1,39; 1,38; 1,27; 1,24 para os teores de água de 0,25; 0,19; 0,14; 0,09 e 0,04 (decimal b.s.), respectivamente (Figura 5).

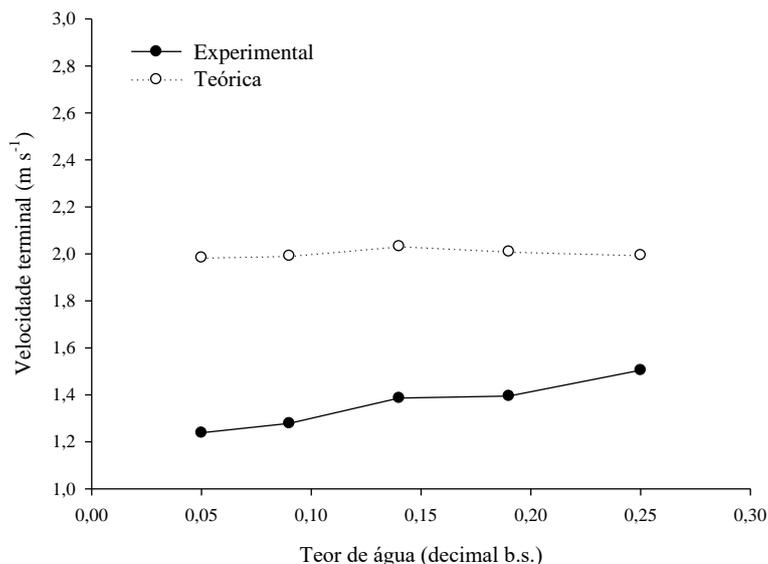


Figura 5. Valores médios da velocidade terminal experimental e teórica das sementes de *Raphanus sativus* em diferentes teores água.

Nunes (2009) observou que a velocidade terminal teórica dos grãos de quinoa, cultivar BRS Piabiru, foi diretamente proporcional ao aumento do teor de água do produto. Este comportamento também foi identificado para quinoa real (VILCHE et al., 2003), milho e sorgo (SILVA et al., 2003), ou seja, a velocidade terminal aumenta com a elevação do teor de água dos grãos.

CONCLUSÕES

Os valores de massa específica aparente e unitária para as sementes de *Raphanus sativus* aumentam com a redução do teor de água para todas as temperaturas de secagem estudadas, mas para temperatura de secagem a 80°C, os valores médios são maiores em comparação com as outras temperaturas.

A contração e o índice de contração volumétrica aumentam com a redução do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*, em todas as temperaturas.

A velocidade terminal experimental das sementes de *Raphanus sativus* é diretamente proporcional ao teor de água para as temperaturas analisadas, e a velocidade terminal teórica não difere da experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ARAÚJO, W. D. ; GONELI, A. L. D.; ORLANDO, R.C.; MARTINS,A.S.; HARTMANN FILHO, C.P. Propriedades físicas dos frutos de amendoim durante a secagem. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 28, n. 4, p. 170 – 180, 2015.

ARAÚJO, W.D.; GONELI, A.L.; SOUZA, C.M.A.; GONÇALVES, A.A.; VILHASANTIS, H.C.B. Propriedades físicas das sementes de amendoim durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.3, p.279–286, 2014.

BANDE, Y. M.; ADAM, N. M.; AZNI, Y.; JAMAREI, O. Moisture-dependent physical and compression of bitter melon (*Citrullus colocynthis lanatus*) seeds. **International Journal of Agricultural Research**, v.7, n.5, p.243-254, 2012.

BOTELHO, M.B.; GRANELLA, S.J.; BOTELHO, S.C.C.; GARCIA, T.R.B. Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades físicas das sementes de soja. **Engenharia na agricultura**, v.23, n.3, p.212-219, 2015.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 395p.

CORADI, P.C.; HELMICH, J.C.; FERNANDES, C.H.P. Alterações físicas em sementes de girassol após secagem com diferentes temperaturas do ar. **Nucleus**, v.12, n.2, p.201-210, 2015.

COUTO, S. M.; SANTOS, A. E. O. dos; VIEIRA, S. M. J.; SILVA, D. J. P. da. Determinação da força de arrasto e da velocidade terminal de frutos de café pela técnica de elementos finitos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.8, n.2/3, p.274-283, 2004.

DONADON, J. R.; RESENDE, O.; CASTRO, C. F. S.; MENDES, U. C.; GONCALVES, D. N. Comparação entre o tolueno e o hexano na determinação da porosidade intergranular de diferentes produtos agrícolas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 37, n.2, p. 37-40, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em geradores de energia. **Química Nova**, v.18, p.19-23, 2005.

FIROUZI, S.; VISHGAEI, M. N. S.; KAVIANI, B. Some physical properties of groundnut (*Arachis hypogaea* L.) kernel cv. NC2 as a function of moisture content. **American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences**, v.6, n.6, p.675-679, 2009.

GONÇALVES,D.N.; RESENDE, O.; COSTA, L.M.; PRADO, M.C. Determination of physical properties of crambe fruits during drying. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.34, n.5, p. 972-979, 2014.

GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; MAGALHÃES, F. E. A.; BAPTESTINI, F. M. Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2011.

HAWK, A.L.; BROOKER, D.B.; CASSIDY, J.J. Aerodynamic characteristics of selected farm grains. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 9, n. 1, p. 48-51, 1966.

LANARO, N. D.; BAJAY, L. G.; QUEIROZ, V. M. P.; PINTO, R. C. S.; LEITÃO, I. G. A.; Lessio B. C.; Augusto, P. E. D. Determinação de propriedades físicas do feijão fradinho. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.13, n.1, p.27-35, 2011.

MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modeling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v.61, n.3, p.373-386, 2004.

MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Physical characteristics of dehydrated potatoes part I. , London, v.33, n.1-2, p.37-48, 1997.

MOHSENIN, N.N. **Physical properties of plant and animal materials**. New York: Gordon and Breach Publishers, 1986. 841p.

NUNES, D.M.C. **Propriedades físicas, térmicas e aerodinâmicas de sementes de quinoa** (*Chenopodium quinoa* Willd) 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2009.

PEIXOTO, T. R. **Determinação da Velocidade Terminal de Sementes de *Brachiaria brizantha***. Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília; Monografia de Conclusão de Curso. 2012, 30 p.

PINHEIRO, M. C. **Propriedades físicas de frutos de soja UFV-1**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, Dissertação de Mestrado, 129p. 1975.

RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; CECON, P. R. Forma, tamanho e contração volumétrica do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) durante a secagem. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, n.1, p.15-24, 2005.

SILVA, F.S.; CORRÊA, P.C.; AFONSO JUNIOR, P.C.; GONELI, A.L.D. Influência do teor de umidade na velocidade terminal de sementes de sorgo e milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.2, n.3, p.143-147, 2003.

SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O. CHAVES, T.H. Propriedades físicas das sementes de pinhão manso ao longo da secagem em diferentes temperaturas. **Semina: Ciências Agrárias**, v.33, n.1, p. 2705-2714, 2012.

TAVAKOLI, M.; TAVAKOLI, H.; RAJABIPOUR, A.; AHMADI, H.; GHARIB-ZAHEDI, S. M. T. Moisture-dependent physical properties of barley grains. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v.4, n.4, .84-91, 2009.

VILCHE, C.; GELY, M.; SANTALLA, E. Physical properties of quinoa seeds. **Biosystems Engineering**, v. 86, n.1, p. 59-65, 2003.

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS SEMENTES DE *Raphanus sativus*

Resumo: Objetivou-se no presente trabalho verificar a influência do teor de água nos valores da força de ruptura, força máxima e deformação de ruptura, para deformações fixas, bem como determinar o módulo proporcional de deformidade das sementes de *Raphanus sativus* submetidas à compressão. Foram utilizadas sementes com teores de água de 0,31; 0,18; 0,12; 0,08 e 0,05 (decimal b.s.), submetidas a esforços de compressão uniaxial entre duas placas paralelas, aplicadas em sua posição natural de repouso, a uma taxa de aplicação de força de $0,002 \text{ m s}^{-1}$. A força de ruptura necessária para deformar a semente aumenta com a redução do teor de água, com valores que variam de 15,03 a 27,08. A deformação aumenta com a redução do teor de água, variando de $0,12$ a $0,15 \times 10^{-3} \text{ m}$. A força máxima de ruptura e o módulo proporcional de deformidade nas deformações fixas aumentam com a redução do teor de água.

Palavras-chave: Nabo forrageiro. Módulo de deformidade. Teor de água.

MECHANICAL PROPERTIES OF *Raphanus sativus* L. SEEDS

Abstract: This paper aimed to investigate the influence of moisture content on the values of tensile strength, maximum strength and rupture strain for fixed deformations and to determine the proportional deformity modulus of forage turnips grains subjected to compression. Forage turnips seeds with moisture contents ranging from (0.31; 0.18; 0.12; 0.08 e 0.05 decimal d.b.) were subjected to uniaxial compressive stress between two parallel plates, applied in its natural resting position, using a force application rate

of 0.002 m s^{-1} . The breaking force required to deform the seed increases with moisture content reduction, with values ranging from 15.03 to 27,08 N. The deformation increases with the reduction of moisture content ranging from 0.12 to $0.15 \times 10^{-3} \text{ m}$. The breaking strength and the proportional deformity modulus in the fixed deformation increase with the decrease of moisture content.

Key words: Forage turnips. Deformity module. Moisture content.

INTRODUÇÃO

O conhecimento de todo o processo de produção para a obtenção de sementes com alta qualidade torna-se indispensável, uma vez que rachaduras e quebras ocorrem nas sementes se os esforços, aos quais são submetidas, excederem a força de resistência do material. Dessa forma, algumas características mecânicas têm sido estudadas para predição do comportamento das sementes, em função do teor de água e temperatura, quando submetidas a diferentes tipos de tensões (LIU et al., 1990).

Adicionalmente, os danos mecânicos têm efeito cumulativo, isto é, as injúrias se somam, pois, a cada novo impacto sofrido pela semente, ela se torna cada vez mais sensível a essas danificações (ANDRADE et al., 1999; PAIVA et al., 2000).

Diversos autores estudaram ao longo dos anos a identificação das propriedades mecânicas de vegetais como soja (RIBEIRO et al., 2007), pistache (GALEDAR et al., 2009), arroz (RESENDE et al., 2013) e trigo (FERNANDES et al., 2014), em diferentes teores de água. Entretanto, informações sobre as propriedades mecânicas das sementes de *Raphanus sativus* não são encontradas na literatura.

Entre as diversas propriedades mecânicas, o módulo de deformidade permite fazer comparações de resistência relativa entre os diversos materiais. Para determiná-lo, faz-se a separação da sua deformação total nas duas componentes - elástica e plástica. Assim, com a obtenção de curvas de força em função da deformação durante a aplicação de cargas ao produto e considerando sua deformação total, obtém-se o módulo de deformidade total do produto (RESENDE et al., 2007).

Pela ausência de informações pertinentes sobre as propriedades mecânicas e pela necessidade de desenvolver equipamentos que possam ser utilizados com mais eficiência, objetivou-se, com o presente trabalho, verificar a influência do teor de água

na força máxima de compressão para deformações fixas, na força de ruptura e no módulo proporcional de deformidade das sementes de *Raphanus sativus*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sementes de *Raphanus sativus*, cultivar CATI AL 1000, foram cultivadas no Campo Experimental do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde, localizado em Rio Verde-GO a 17° 47' 53" de latitude (S) e 51° 55' 53" de longitude (W). O experimento foi conduzido nos Laboratórios de Pós-Colheita de Produtos Vegetais.

Para a condução do experimento, os diversos teores de água foram obtidos por secagem feita em estufa com ventilação forçada, mantida à temperatura de 40 °C. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até atingir o teor de água final de 0,05 (decimal b.s.), com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01 g.

O teor de água do produto foi determinado pelo método de estufa, a 105±3 °C, durante 24 horas, em três repetições (BRASIL, 2009). Para cada teor de água obtido (0,31; 0,18; 0,12; 0,08 e 0,05 decimal b.s.), as amostras foram homogeneizadas e encaminhadas para o teste de compressão, à temperatura controlada de 40 °C.

Os ensaios experimentais de compressão das sementes, testados individualmente, foram feitos com uma máquina de ensaio universal de teste, modelo “TA Hdi Texture Analyser”, utilizando uma célula de carga de 500 N.

As sementes foram submetidas à compressão uniaxial, entre duas placas paralelas, aplicada em sua posição natural de repouso, Figura 1, a uma taxa de aplicação de força de 0,001 m s⁻¹, em dez sementes de *Raphanus sativus*.

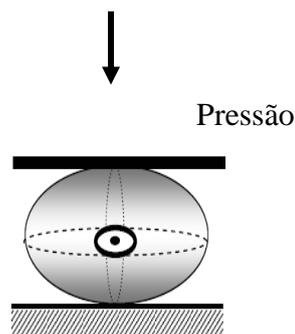


Figura 1. Orientação das sementes durante o ensaio de compressão na posição natural de repouso do *Raphanus sativus*.

Após a obtenção das curvas de força versus deformação, as sementes foram extraídas a força, e a deformação na ruptura forneceu o “ponto bioyield”, definido como a posição na curva em que ocorre um aumento da deformação do produto associado a uma diminuição da força de compressão (ASAE, 1974).

O módulo proporcional de deformidade das sementes de *Raphanus sativus* (E_p) foi determinado de acordo com a Equação 1, sendo obtido para as deformações de $0,4 \times 10^{-3}$; $0,8 \times 10^{-3}$; $1,2 \times 10^{-3}$; $1,6 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$ m, adaptadas das deformações utilizadas por Batista et al. (2003).

$$E_p = \frac{E}{(1-\mu^2)} = \frac{0,531 \times F}{D^{3/2}} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right)^{1/3} \right]^{3/2} \quad (1)$$

Em que:

E_p : módulo proporcional de elasticidade, Pa;

E : módulo de elasticidade, Pa;

F : força de compressão, N;

μ : coeficiente de Poisson, variável de 0,2 a 0,5 para produtos agrícolas;

D : deformação total (soma da elástica e plástica), m, e, r; e

R : raios de curvatura do corpo nos pontos de contato, m.

Os valores dos raios de curvatura (r e R) das sementes nos pontos de contato foram obtidos por meio de ajuste de circunferência à curvatura do corpo, segundo os planos coordenados relevantes à posição de compressão de acordo com Couto et al. (2002), conforme ilustrado na Figura 2.

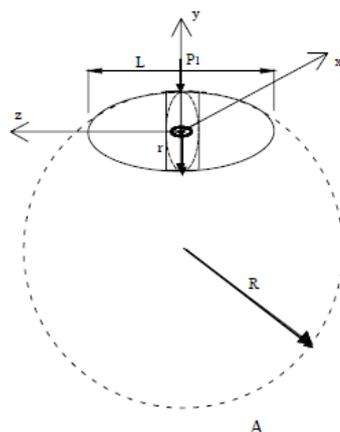


Figura 2. Raio de curvatura das sementes de *Raphanus sativus* na região de contato entre os produtos e a placa de compressão.

Os raios de curvatura médios, r e R , para as sementes de *Raphanus sativus*, foram de $1,642 \times 10^{-3}$ e $2,529 \times 10^{-3}$ m, respectivamente, não tendo apresentado variação em função do teor de água.

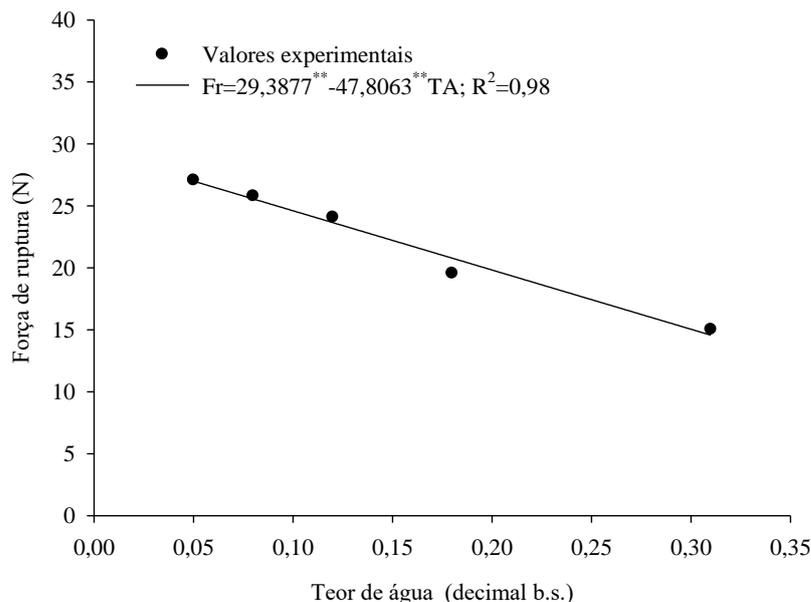
O experimento foi instalado segundo o esquema fatorial 5×5 (5 teores de água e 5 deformações), no delineamento inteiramente casualizado, com dez repetições. Os dados foram analisados por meio de análise de variância e regressão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A força necessária para romper a semente de *Raphanus sativus* aumentou com a redução do teor de água (Figura 3).

A força média necessária para romper as sementes de *Raphanus sativus* em função do teor de água variou entre 27,08 e 15,03 N, nos teores de água de 0,05 e 0,31 (decimal b.s.), respectivamente.

O mesmo comportamento do aumento dos valores da força de ruptura com a redução do teor de água foi observado por Resende et al. (2013), trabalhando com arroz em casca, que, com redução do teor de água de 0,30 para 0,12 (decimal b.s.), obtiveram valores de força de 79,5 a 48 N, respectivamente, e para a soja, obtiveram valores entre 127,64 e 41,9 N (RIBEIRO et al., 2007).



** Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 3. Valores experimentais e estimados da força de ruptura em função do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*.

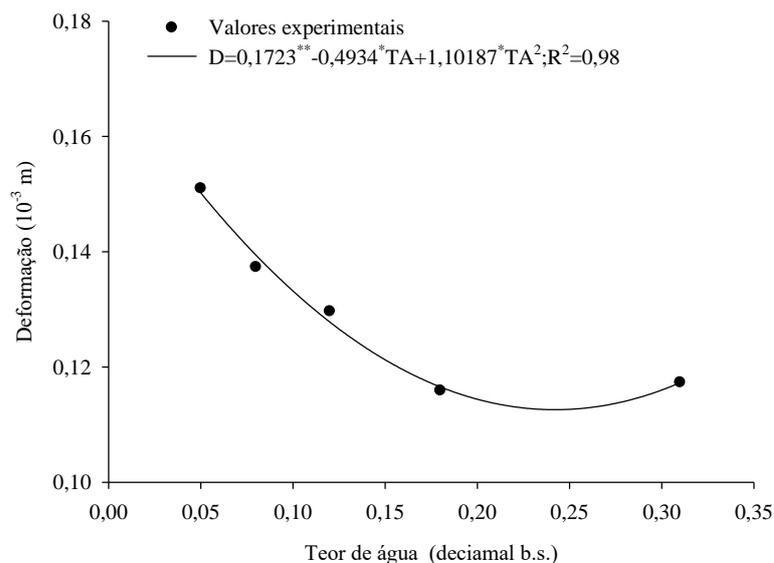
As sementes de *Raphanus sativus*, quando submetidas à compressão, necessitam de menos força para romper quando comparadas aos resultados encontrados por esses autores, e isto se deve à diferença de estrutura tanto física quanto química das sementes.

Com elevados valores de teor de água, a semente oferece menor resistência à compressão, o que pode ser explicado pela mudança gradual na integridade da matriz celular com a redução do teor de água (GUPTA e DAS, 2000).

A deformação variou para a faixa de teor de água de 0,31 a 0,05 (decimal b.s.), apresentando valores entre 0,12 e 0,15 x 10⁻³ m, respectivamente (Figura 4).

A variação da deformação em função do teor de água pode ser descrita pela equação quadrática, Figura 4, tendo sido encontrado comportamento similar por Resende et al.(2013) para sementes de arroz sem casca na variação de teor de água de 0,30 a 0,12 decimal b.s. com o aumento do teor de água.

Nas diversas condições experimentais, verifica-se que, para os testes empregados, há diferenças significativas para os fatores analisados assim como para as interações entre os teores de água e as deformações (Tabela 1).



** Significativo a 1%; * Significativo a 5% pelo teste t.

Figura 4. Valores experimentais da deformação de ruptura em função do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*.

Tabela 1. Resumo da análise de variância da força máxima de ruptura (FMR) e do módulo proporcional de deformidade (Ep) das sementes de *Raphanus sativus* obtido para diversos teores de água (0,31; 0,18; 0,12; 0,26; 0,08 e 0,05 decimal b.s.), deformações (0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016 e 0,002 m)

FV	GL	FMR		Ep
			QM	
Teor de água	4	244,876406 **		$2,57423 \times 10^{14}$ **
Deformação	4	855,738528 **		$1,308235 \times 10^{14}$ **
Teor de água X Deformação	16	23,123837 **		$7,80169 \times 10^{12}$ **
Erro	50	$0,77635684 \times 10^{-17}$		$-1,95312 \times 10^5$
CV (%)		0,34		0,34

** Significativo pelo teste F.

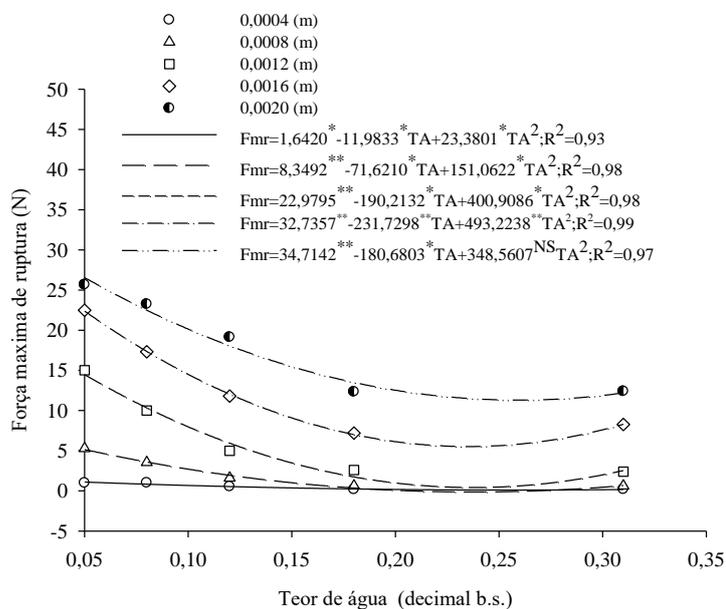
Verifica-se que a força máxima de compressão necessária para romper a semente de *Raphanus sativus* aumentou com a redução do teor de água (Figura 5).

A força de ruptura necessária para as diversas deformações em função do teor de água variou de 25,68 a 0,17 (N) e a regressão quadrática representou satisfatoriamente o incremento da força máxima com a perda de água das sementes de *Raphanus sativus*, em todas as deformações analisadas (Figura 5).

Fernandes et al. (2014), trabalhando com trigo, encontraram valores entre 139,8 e 21,4 N para a redução do teor de água de 0,25 a 0,14 (decimal b.s.).

Resende et al. (2007), estudando a força média necessária para deformação para sementes de feijão, encontraram valores em função do teor de água entre 22,3 e 551,7 N; 10,5 e 253,1 N e 11,6 e 143 N, para três posições, respectivamente, e Ribeiro

et al. (2007), para sementes de soja, com a redução do teor de água de 0,58 a 0,09 (decimal b.s.), os valores encontrados foram de 2,72 e 72,5 N; 127,64 e 41,19 N; 110,86 e 21,72 N em três posições das sementes.



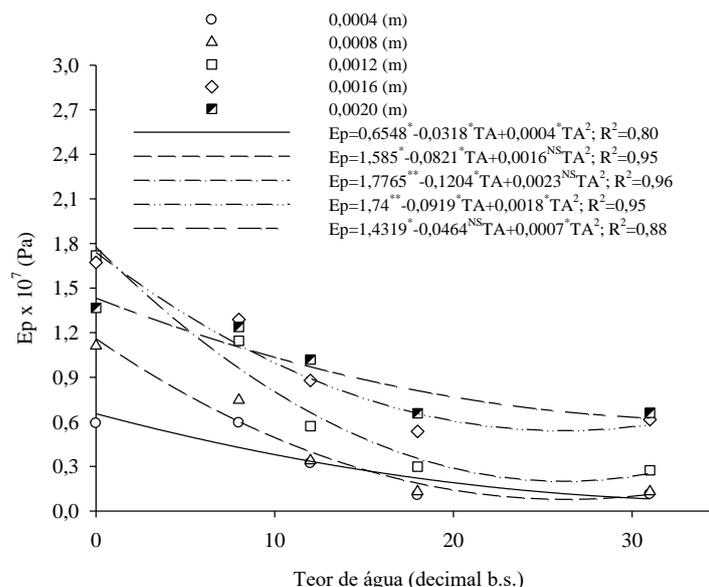
** Significativo a 1%; * Significativo a 5%; ^{NS} Não significativo pelo teste t.

Figura 5. Valores experimentais da força máxima de ruptura das sementes de *Raphanus sativus* em função do teor de água para as deformações 0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016 e 0,0020 m.

Observa-se que os valores de força máxima de ruptura para as sementes de *Raphanus sativus* são menores em comparação com os valores encontrados por esses autores, isso se deve provavelmente às características físicas e químicas do produto, uma vez que as sementes de *Raphanus sativus* contêm altos teores de lipídios e a camada do tegumento fina.

Gupta e Das (2000) identificaram que quanto menor o teor de água, maior a resistência à compressão, e esta tendência se deve, provavelmente, a uma mudança gradual na integridade da matriz celular com a redução do teor de água.

Tendo como referência os dados de força de compressão, foram obtidos os módulos proporcionais de deformidade (Figura 6). Observa-se que os valores do módulo proporcional de deformidade aumentam com a redução do teor de água, com valores que variaram entre $0,11 \times 10^{10}$ e $1,72 \times 10^{10}$ Pa.



** Significativo a 1%; * Significativo a 5%; ^{NS} Não significativo pelo teste t.

Figura 6. Valores experimentais e estimados do módulo proporcional de deformidade em função do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*.

Segundo Batista et al. (2003), o valor elevado do módulo de deformidade significa que uma força maior deve ser aplicada ao produto para, então, se obter determinada deformação. Esses resultados são superiores aos obtidos por Fernandes et al. (2014) para os grãos de trigo na faixa de teor de água de 0,26 a 0,14 (decimal b.s.), com magnitudes variando entre $8,9 \times 10^7$ e $51,2 \times 10^7$ Pa.

Corrêa et al. (2008) relataram valores de $4,1 \times 10^7$ a $71,3 \times 10^7$ para o teor de água de 0,136 a 0,423 (decimal b.s.) em sementes de feijão.

CONCLUSÕES

A força de ruptura necessária para deformar a semente de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água, com valores que variam de 15,03 a 27,08.

A deformação aumenta com a redução do teor de água, variando de 0,12 a 0,15 $\times 10^{-3}$ m.

A força máxima de ruptura e módulo proporcional de deformidade nas deformações fixas das sementes de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E.T.; CORRÊA, P.C.; MARTINS, J.H.; ALVARENGA, E.M. Avaliação de dano mecânico em sementes de feijão por meio de condutividade elétrica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.3, n.1, p.54-60, 1999.

ASAE, AGRICULTURAL ENGINEERS YEARBOOK OF STANDARDS. **American Society of Agricultural Engineers**, St. Joseph, MI, 1974.

BATISTA, C. S.; COUTO, S. M.; CECON, P. R.; PEIXOTO, A. B. Efeito da temperatura do ar de secagem, do teor de umidade e do estágio de maturação no módulo de deformidade de frutos de café (*Coffea arabica* L.). **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa-MG, v. Especial café, n. 6, p. 42-53, 2003.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília, 2009. 395p.

CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; RIBEIRO, D.M.; JAREN, C.; ARAZURI, S. Resistance of edible beans to compression. **Journal of Food Engineering**, v.86, p. 172-177, 2008.

COUTO, S.A.; BATISTA, C.S.; PEIXOTO, A.B.; DEVILLA, I.A. Comportamento mecânico de frutos de café: módulo de deformidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.2, p.285-294, 2002.

FERNANDES, L.S.; CORRÊA, P.C.; DINIZ, M.D.M.S.; LEITE, D.M.; VASCONCELLOS, D.S.L. Influência do teor de água nas propriedades mecânicas dos grãos de trigo submetidos à compressão. **Bioscience Journal**, v. 30, supplement 1, p. 219-223, 2014.

GALEDAR, M.N.; MOHTASEBI, S.S.; TABATABAEEFAR, A.; JAFARI, A.; FADAEI, H. Mechanical behavior of pistachio nut and its kernel under compression loading. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 3, p. 499-504, 2009.

GUPTA, R. K.; DAS, S. K. Fracture resistance of sunflower seed and kernel to compressive loading. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n. 2, p. 1-8, 2000.

PAIVA, L. E.; MEDEIROS FILHO, S.; FRAGA, A. C. Beneficiamento de sementes de milho colhidas mecanicamente em espigas: efeitos sobre danos mecânicos e qualidade fisiológica. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 24, n. 4, p. 846-856, 2000.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; RIBEIRO, D.M.; NETO FIGUEIREDO, A. Comportamento mecânico dos grãos de feijão submetidos a compressão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande – PB, v. 11, n. 4, p. 404-409, 2007.

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; GONELI, A.L.D.; JARÉN, C. Mechanical properties of rough and dehulled rice during drying. **International Journal of Food Studies**, v. 2, n.4, p.158-166, 2013.

RIBEIRO, D. M.; CORRÊA, P. C.; FURTADO, B. F.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O. Propriedades mecânicas dos grãos de soja em função do teor de água. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 493-500, 2007.

CAPÍTULO IV

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA DAS SEMENTES DE NABO FORRAGEIRO ¹

Resumo: O objetivo no presente trabalho foi determinar as propriedades termodinâmicas do processo de sorção de água em sementes de nabo forrageiro. O teor de água de equilíbrio das sementes de nabo forrageiro foi determinado pelo método dinâmico-gravimétrico para diferentes valores de temperatura e atividade de água. De acordo com os resultados encontrados, observou-se que com o incremento do teor de água ocorre aumento da energia necessária para a evaporação da água nas sementes de nabo forrageiro, sendo que os valores do calor isostérico integral de dessorção, na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variam de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹. Com a elevação do teor de água de equilíbrio, há um aumento da entropia diferencial e da energia livre de Gibbs, que apresenta valores positivos, mostrando não espontaneidade no processo de dessorção nas sementes. A teoria de compensação entalpia-entropia pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de dessorção da água das sementes de nabo forrageiro controlado pela entalpia.

Palavras-chave: Equilíbrio higroscópico, Calor isostérico, Energia livre de Gibbs, Teoria da compensação.

¹ Artigo publicado na Acta Scientiarum. Agronomy, v. 37, n. 1, p. 11-19, Jan.-Mar., 2015

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF WATER DESORPTION OF FORAGE TURNIP SEEDS

Abstract. This study aimed to determine the thermodynamic properties of the process of water sorption in forage turnip seeds. The equilibrium moisture content of forage turnip seeds was determined by the gravimetric-dynamic method for different values of temperature and water activity. According to the results, increasing the moisture content increases the energy required for the evaporation of water in forage turnip seeds, and the values of integral isosteric heat of desorption, within the moisture content range of 3.33 to 11.30 (% d.b.), vary from 4,222.70 to 2,870.34 kJ kg⁻¹. With the elevation in the equilibrium moisture content, there is an increase in differential entropy and Gibbs free energy, which has positive values, showing non-spontaneity in the process of desorption in the seeds. The theory of enthalpy-entropy compensation can be satisfactorily applied to the sorption phenomenon, and the process of water desorption of forage turnip seeds is controlled by enthalpy.

Keywords: Hygroscopic equilibrium, Isosteric heat, Gibbs free energy, Compensation theory

INTRODUÇÃO

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma planta originária da Ásia Oriental e Europa, pertencente à família Brassicaceae. O cultivo de nabo forrageiro tem se tornado vantajoso por apresentar em suas sementes consideráveis teores de óleo não comestível com facilidade de extração e ter potencial produtivo em épocas de pouca utilização ou pousio das terras agricultáveis, podendo ser usado como cobertura vegetal no intervalo entre as safras de outras espécies.

A qualidade das sementes é um importante parâmetro para a comercialização e o processamento, podendo afetar sensivelmente o valor do produto. Apesar de toda a tecnologia disponível atualmente, as perdas qualitativas e quantitativas, originadas durante o processo de pós-colheita, ainda não são totalmente controladas e, durante o

armazenamento, a massa de sementes é constantemente submetida a fatores externos. Esses fatores podem ser físicos, como temperatura e umidade relativa do ar; químicos, como fornecimento de oxigênio; e biológicos, como bactérias, fungos, insetos e roedores (BROOKER et al., 1992).

O teor de água de produtos agrícolas é de extrema importância para conhecer as interações entre as moléculas de água e os constituintes do produto (GHODAKE et al., 2007), relacionando-se diretamente com os processos de secagem e armazenagem de produtos agrícolas.

Com altos teores de água, o risco de aparecimento de fungos e insetos torna-se maior, comprometendo seriamente o poder germinativo e o vigor das sementes, deteriorando a qualidade dos frutos e sementes armazenadas, aumentando as perdas pós-colheita. Por outro lado, a redução do teor de água promove perdas econômicas causadas pela perda de massa do produto (YAZDANI et al., 2006), porém diminui a atividade biológica do produto e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento.

As propriedades termodinâmicas de dessorção de água são fundamentais para a análise de projetos de equipamentos em vários processos de preservação, secagem, armazenamento, acondicionamento e misturas de alimentos (AVIARA et al., 2004; KAYA e KAHYAOGU, 2006; ASCHERI et al., 2009), sendo facilmente calculadas, pois relacionam o teor de água de equilíbrio do produto com o meio que o circunda a uma temperatura e atividade de água determinadas. Essas propriedades são determinadas pelas isotermas de sorção e permitem a interpretação dos resultados experimentais em conformidade com a teoria (CHEMKHIA et al., 2004; KAYA e KAHYAOGU, 2006).

De acordo com Wang e Brennan (1991), para remover a água associada a um material higroscópico, a energia necessária é maior do que a utilizada para vaporizar igual quantidade de água livre, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Esse adicional de energia, em virtude das forças de ligação entre a água e a superfície da substância adsorvente, é denominado calor isostérico de dessorção nos processos de secagem, constituindo um bom parâmetro para estimar a quantidade mínima de calor exigida para remover determinada quantidade de água do produto.

A entalpia diferencial é utilizada para projetar secadores capazes de fornecer calor acima do calor latente de vaporização da água pura de modo a secar o material em

baixos níveis de teor de água (TSAMI et al., 1990). A entropia diferencial relaciona-se com o número de sítios de sorção para um determinado nível de energia inerente ao material biológico (MADAMBA et al., 1996), sendo usada para obter informações quanto à racionalização da energia durante o processamento, dissolução e cristalização do produto (AVIARA et al., 2002).

As quantidades integrais permitem a interpretação qualitativa do fenômeno de sorção, descrevem o grau de desordem e o movimento desordenado das moléculas de água, além da energia envolvida nos processos de sorção. Estas funções derivam da primeira lei da termodinâmica aplicada para o material adsorvente puro (RIZVI, 1986).

A viabilidade e o alcance de uma reação química são mais bem determinados medindo as mudanças na energia livre de Gibbs, ou seja, a vaporização da água durante o processo de desidratação (TELIS et al., 2000).

Estudos vêm sendo desenvolvidos para determinar parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, calor isostérico, entre outros, para diferentes produtos oleaginosos como semente de gergelim (*Sesamum indicum* L.) (KAYA e KAHYAOGU, 2006), amendoim (*Arachis hypogaea* L.) (CORRÊA et al., 2007), macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maid. & Bet.) (DOMINGUEZ et al., 2007) e amêndoa de cacau (*Theobroma cacao* L.) (OLIVEIRA et al., 2011).

Portanto, objetivou-se neste trabalho determinar as propriedades termodinâmicas das sementes de nabo forrageiro para o processo de dessorção de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – IF Goiano - *Campus* Rio Verde, localizado no município de Rio Verde, GO.

Foram utilizadas sementes do nabo forrageiro colhidas manualmente com teor de água de, aproximadamente, 36% b.s.

Para obtenção do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes, foi utilizado o método dinâmico-gravimétrico. A dessorção do produto em camada delgada foi feita para diferentes condições controladas de temperatura (25, 30, 35 e 40°C) e

umidade relativa (entre 20 a 80%) até que o produto atingisse seu teor de água de equilíbrio com a condição do ar especificada.

As condições ambientais para realização dos testes de higroscopicidade foram fornecidas por uma câmara condicionadora de atmosfera. As amostras, contendo cada uma 10 g de produto, foram envolvidas por um tecido permeável (tipo voil) para permitir a passagem do ar através das sementes e colocadas no interior do equipamento. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por um psicrômetro instalado próximo às bandejas, contendo as amostras.

Durante o processo, as amostras foram pesadas periodicamente e o equilíbrio higroscópico foi atingido quando a variação da massa permaneceu, aproximadamente, invariável durante três pesagens consecutivas em intervalos de 24 horas.

Os teores de água foram determinados por gravimetria, utilizando a estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 horas, em duas repetições (BRASIL, 2009).

Os valores de atividade de água do nabo forrageiro foram obtidos pela equação de Copace, mostrada a seguir (SOUSA et al., 2013):

$$X_e = \exp \left\{ 1,335028^{**} - (0,016934^{**} \cdot T) + (1,979293^{**} \cdot a_w) \right\} \quad (1)$$

Em que:

X_e : teor de água de equilíbrio, % b.s.

a_w : atividade de água, decimal; e

T: temperatura, °C.

O calor isostérico líquido de desorção (ou entalpia diferencial), para cada teor de água de equilíbrio, foi calculado pela equação de Clausius-Clayperon (IGLESIAS e CHIRIFE, 1976):

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad (2)$$

Em que:

T_a : temperatura absoluta, K;

Δh_{st} : entalpia diferencial, kJ kg^{-1} ; e

R: constante universal dos gases para o vapor de água $0,4619 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Integrando a Equação 2 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção independe da temperatura, o calor isostérico líquido de dessorção, para cada teor de água de equilíbrio, foi obtido pela seguinte expressão (WANG e BRENNAN, 1991):

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_a} + C \quad (3)$$

Em que:

C: coeficiente do modelo.

O calor isostérico integral de dessorção foi obtido adicionando aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre, segundo a Equação 4:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot \exp(-b \cdot X_e) + c \quad (4)$$

Em que:

Q_{st} : calor isostérico integral de sorção, kJ kg^{-1} ; e

a, b e c: coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre (L), em kJ kg^{-1} , necessário ao cálculo de Q_{st} , foi obtido, utilizando a temperatura média (T) na faixa em estudo, em $^{\circ}\text{C}$, pela equação:

$$L = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (5)$$

Em que:

L: calor latente de vaporização da água livre, kJ kg^{-1} .

A entropia diferencial de sorção foi calculada pela equação de Gibbs-Helmholtz (RIZVI, 1995):

$$\Delta S = \frac{\Delta h_{st} - \Delta G}{T_a} \quad (6)$$

Em que:

ΔS : entropia diferencial de sorção ($\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$); e

ΔG : energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}).

A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(aw) \quad (7)$$

O efeito de mudanças na sorção da água sobre a energia livre normalmente é acompanhado de mudanças nos valores de entalpia e entropia. Assim, substituindo a Equação 7 na 6 e rearranjando, tem-se:

$$\ln(aw) = \frac{\Delta h_{st}}{R \cdot T_a} - \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

Os valores da entalpia diferencial e os valores de entropia diferencial de sorção foram calculados pela Equação 8. Os valores calculados de entalpia diferencial de sorção (Δh_{st}) e de entropia (ΔS) foram correlacionados pela seguinte expressão (BERISTAIN et al., 1996):

$$\Delta h_{st} = T_B (\Delta S) + \Delta G_B \quad (9)$$

Em que:

T_B : temperatura isocinética (K); e

ΔG_B : energia livre de Gibbs à temperatura isocinética (kJ kg^{-1}).

A temperatura isocinética representa a temperatura em que as reações em série ocorrem em uma mesma taxa. Uma vez que a entalpia e a entropia estão correlacionadas, assume-se que a teoria da compensação possa ser válida para a sorção (BERISTAIN et al., 1996). Pra confirmar a existência da compensação, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica das temperaturas utilizadas para determinação das isotermas de sorção, conforme a Equação 10 (KRUG et al., 1976a; 1976b):

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (10)$$

Em que:

T_{hm} : média harmônica da temperatura (K); e

n: número de temperaturas utilizadas.

De acordo com Krug et al. (1976a; 1976b), a compensação química linear ou teoria da compensação só existe se a temperatura isocinética (T_B) for diferente da média harmônica da temperatura (T_{hm}). Um intervalo de confiança aproximado, $(1-\alpha)$ 100%, para a temperatura isocinética foi calculado pela seguinte equação:

$$\hat{T}_B = T \pm t_{m_p-2, \alpha/2, \sqrt{\text{Var}(T_B)}} \quad (11)$$

em que,

$$\hat{T}_B = \frac{\sum (\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}}) (\Delta S - \overline{\Delta S})}{\sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (12)$$

e,

$$\text{Var}(T_B) = \frac{\sum (\Delta h_{st} - \overline{\Delta h_{st}} - \hat{T}_B \Delta S)^2}{(m_p - 2) \sum (\Delta S - \overline{\Delta S})^2} \quad (13)$$

Em que:

m_p : número de pares de dados de entalpia e entropia;

$\overline{\Delta h_{st}}$: entalpia média, kJ kg^{-1} ; e

$\overline{\Delta S}$: entropia média kJ kg^{-1} .

Se a média harmônica da temperatura se situar no intervalo estimado da temperatura isocinética T_B , a relação entre os valores de entalpia e entropia diferencial de sorção reflete apenas erros experimentais, não a existência de fatores químicos e físicos que regem a teoria da compensação (BERISTAIN et al., 1996). Adotou-se para T_B um intervalo de confiança de 95% para a faixa de dados estudada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios do teor de água de equilíbrio higroscópico das sementes de nabo forrageiro obtidos por dessorção para as temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C e atividade de água entre 0,27 a 0,82 (decimal) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes do nabo forrageiro, obtidos pelo processo de dessorção, em função da temperatura (°C) e da atividade de água (decimal, $\pm 0,03$)

Temperatura (°C)	Atividade de água (decimal)									
	0,27	0,30	0,37	0,40	0,45	0,52	0,67	0,75	0,77	0,82
25	-	5,04	-	-	6,60	6,95	-	10,88	-	-
30	-	-	4,57	-	-	6,36	8,42	-	10,21	-
35	-	-	4,36	-	-	5,83	7,92	-	-	11,30
40	3,33	-	-	3,61	-	5,69	7,54	-	-	-

Observa-se, na Tabela 1, que, para uma mesma temperatura, com a variação da atividade da água, tem-se um aumento significativo do teor de água de equilíbrio para as sementes de nabo forrageiro.

Na Figura 1, são apresentadas as curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), calculadas pela equação de Copace para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores do inverso da temperatura absoluta (K), para as sementes de nabo forrageiro.

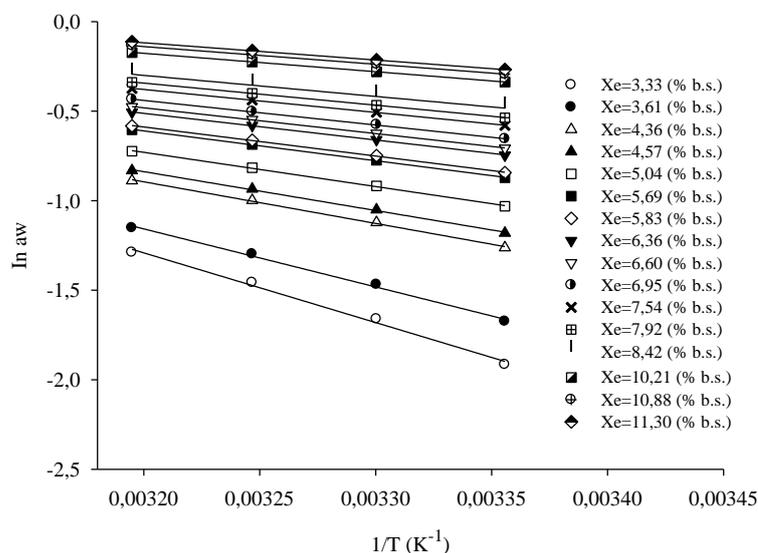


Figura 1. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T$ (K^{-1}), para as sementes de nabo forrageiro.

Os valores da entalpia diferencial (Δh_{st}), em kJ kg^{-1} , para as sementes de nabo forrageiro, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), foram calculados de acordo

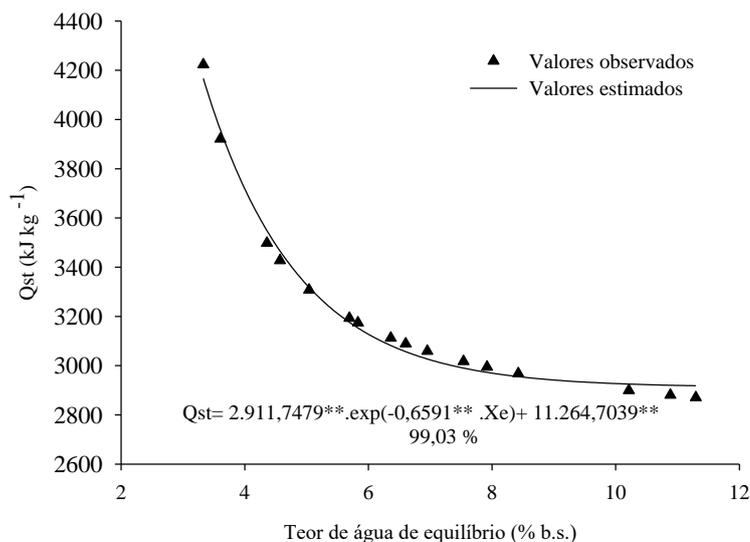
com a Equação 3, representados, para cada situação, pelas inclinações das retas ilustradas na Figura 1, representadas na Tabela 2.

Tabela 2. Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T \text{ K}^{-1}$), para os diversos valores do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro

Xe (% b.s.)	Equação linear	Xe (% b.s.)	Equação linear
3,33	$\ln(a_w) = 11,166 - 3893,1 \cdot \frac{1}{T}$	6,60	$\ln(a_w) = 4,1212 - 1438,3 \cdot \frac{1}{T}$
3,61	$\ln(a_w) = 9,2127 - 3240,7 \cdot \frac{1}{T}$	6,95	$\ln(a_w) = 3,9549 - 1373,4 \cdot \frac{1}{T}$
4,36	$\ln(a_w) = 6,5434 - 2324,4 \cdot \frac{1}{T}$	7,54	$\ln(a_w) = 3,7271 - 1283,1 \cdot \frac{1}{T}$
4,57	$\ln(a_w) = 6,109 - 2170,9 \cdot \frac{1}{T}$	7,92	$\ln(a_w) = 3,6047 - 1233,8 \cdot \frac{1}{T}$
5,04	$\ln(a_w) = 5,3855 - 1911,1 \cdot \frac{1}{T}$	8,42	$\ln(a_w) = 3,4648 - 1176,5 \cdot \frac{1}{T}$
5,69	$\ln(a_w) = 4,7159 - 1664,5 \cdot \frac{1}{T}$	10,21	$\ln(a_w) = 3,1147 - 1028,6 \cdot \frac{1}{T}$
5,83	$\ln(a_w) = 4,6056 - 1623,1 \cdot \frac{1}{T}$	10,88	$\ln(a_w) = 3,0212 - 987,68 \cdot \frac{1}{T}$
6,36	$\ln(a_w) = 4,2528 - 1489,1 \cdot \frac{1}{T}$	11,30	$\ln(a_w) = 2,9706 - 965,19 \cdot \frac{1}{T}$

Para o calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), em kJ kg^{-1} , foi adicionado, aos valores de Δh_{st} , o valor do calor latente de vaporização da água livre (L), que representa a mínima quantidade de energia necessária para evaporar a água, calculado para temperatura média de $32,5 \text{ }^\circ\text{C}$, resultando no valor de $2.424,52 \text{ kJ kg}^{-1}$.

Na Figura 2, são apresentados os valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), estimados de acordo com a Equação 4.



** Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 2. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção em função do teor de água de equilíbrio.

De acordo com a Figura 2, observa-se que, com a redução do teor de água, ocorre aumento da energia necessária para a remoção de água do produto, representada pelos valores do calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), conforme observado para diversos produtos vegetais como quinoa (TOLABA et al., 2004), gêneros alimentícios (JAYENDRA KUMAR et al., 2005), feijão (RESENDE et al., 2006), batata doce (FASINA, 2006), palma forrageira enriquecida nutricionalmente (CAMPOS et al., 2009), folha e caule de coentro desidratados (SILVA, et al., 2010), milho doce (OLIVEIRA et al., 2010), farinha de mandioca (AYALA-APONTE, 2011) e polpa de maracujá desidratado (CATELAM et al., 2011). Brooker et al. (1992) e Tagawa et al. (1993) afirmam que, para retirar água de sementes com baixo teor de água, é necessária uma quantidade de energia superior àquela necessária para produtos úmidos. Segundo Aviara e Ajibola (2002), estes resultados confirmam o fato de que, nos produtos com maior teor de água, a força de ligação entre as moléculas de água e a matéria seca diminui sensivelmente.

Os valores de calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de nabo forrageiro na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹.

O conhecimento da magnitude do calor isostérico integral de sorção, para um determinado teor de água, fornece indicação do estado da água sorvida no produto,

além de servir como medida da estabilidade física, química e biológica a uma dada condição de armazenamento (MCMINN e MAGEE, 2003).

Assim, o elevado valor de calor isostérico integral de sorção para baixos valores de teor de água pode ser explicado pelas diferenças nas forças de ligação da água com a superfície adsorvente de um determinado produto. Em estágios iniciais de sorção, ou seja, com baixos teores de água, existem sítios polares de sorção altamente ativos de elevada energia de interação na superfície adsorvente, que são cobertos com moléculas de água, formando uma camada monomolecular (AL-MUHTASEB et al., 2004). À medida que as moléculas de água vão se ligando quimicamente aos sítios de sorção ativos, a sorção passa a ocorrer em sítios menos ativo onde estão com elevado teor de água, com menor energia de interação e, conseqüentemente, menor calor isostérico de sorção (WANG e BRENNAN, 1991).

Na Figura 3, estão apresentados os valores de energia livre de Gibbs de cada temperatura em função do teor de água das sementes de nabo forrageiro, calculados pela Equação 7.

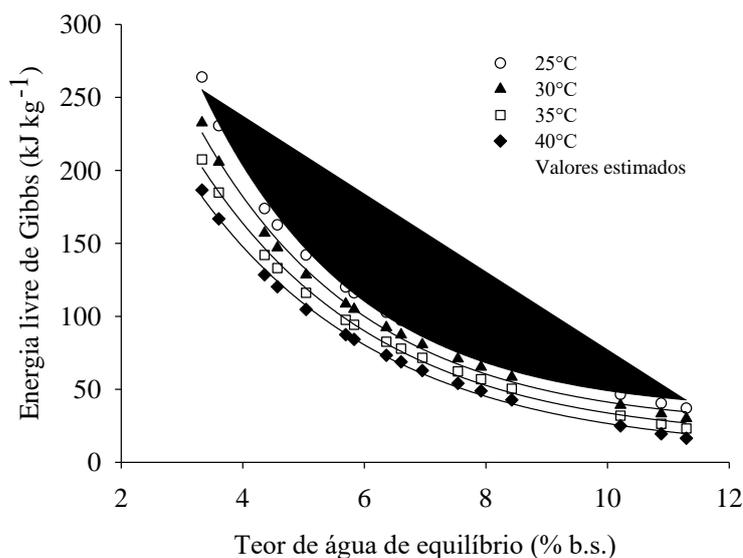


Figura 3. Energia livre de Gibbs em função do teor de água de equilíbrio das sementes de nabo forrageiro.

A energia livre de Gibbs de um produto, do ponto de vista termodinâmico, é o parâmetro indicativo da afinidade entre o produto e a água, pois fornece a informação sobre a espontaneidade quando a energia livre de Gibbs é negativa, entropia positiva e entalpia negativa ou não espontaneidade quando a entropia é negativa e a entalpia

positiva, a energia livre de Gibbs é necessariamente positiva (TELIS et al., 2000; MCMINN et al., 2005).

Mudanças na energia livre de Gibbs durante a troca de água entre o produto e o meio são a energia requerida para transferir moléculas de água do estado de vapor para uma superfície sólida ou vice-versa. Essa é a quantidade que pode ser considerada como uma medida do trabalho feito pelo sistema para promover o processo de dessorção ou adsorção. O equilíbrio será alcançado quando o gradiente de energia livre de Gibbs for zero (NAYAK e PANDEY, 2000).

Ho e McKay (2003) explicam esse fenômeno pela maior energia das partículas do adsorvato a temperaturas mais elevadas. A taxa de “escape” da superfície do adsorvente seria maior, causando diminuição da eficiência de adsorção do material.

Observa-se, na Figura 3, que, com aumento do teor de água de equilíbrio, ocorre elevação nos valores de energia livre de Gibbs. Os valores positivos de ΔG são uma característica de uma reação endergônica, em que a reação requer uma entrada de energia do meio onde se encontra para que haja o processo de dessorção da água das sementes. Esses resultados confirmam aqueles encontrados por Goneli et al. (2010), que, para elevados valores de teor de água de equilíbrio das sementes de quiabo, obtiveram menores sítios de sorção disponíveis, portanto menos trabalho foi necessário para transformar estes locais acessíveis, com baixos valores de energia livre de Gibbs, sendo positivo para todas as temperaturas estudadas de 10 a 50 °C.

Analisando a Figura 3, pode-se perceber que o comportamento do fenômeno para cada temperatura pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$\Delta G = a \cdot \exp(-b \cdot X_e) + c \quad (14)$$

Em que:

a, b e c: coeficientes da equação.

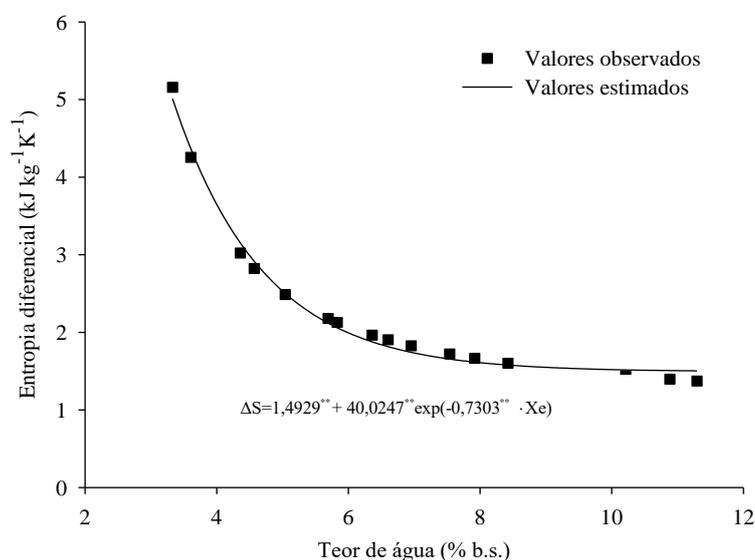
As equações ajustadas aos valores da energia livre de Gibbs, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), para cada temperatura testada durante a dessorção, em sementes de nabo forrageiro, são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Regressões exponenciais da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}), em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de nabo forrageiro

Temperatura (°C)	Equação	R ² (%)
25	$\Delta G = 33,3458^{**} + 829,9038^{**} \exp(-0,3959^{**} \cdot X_e)$	99,41
30	$\Delta G = 23,4438^{**} + 680,5346^{**} \exp(-0,3640^{**} \cdot X_e)$	99,54
35	$\Delta G = 14,4671^{**} + 583,0741^{**} \exp(-0,3405^{**} \cdot X_e)$	99,63
40	$\Delta G = 6,1274^{NS} + 514,0807^{**} \exp(-0,3223^{**} \cdot X_e)$	99,69

** Significativo a 1% pelo teste t, ^{NS} Não Significativo.

Na Figura 4, são apresentados os valores da entropia diferencial de desorção em $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.).



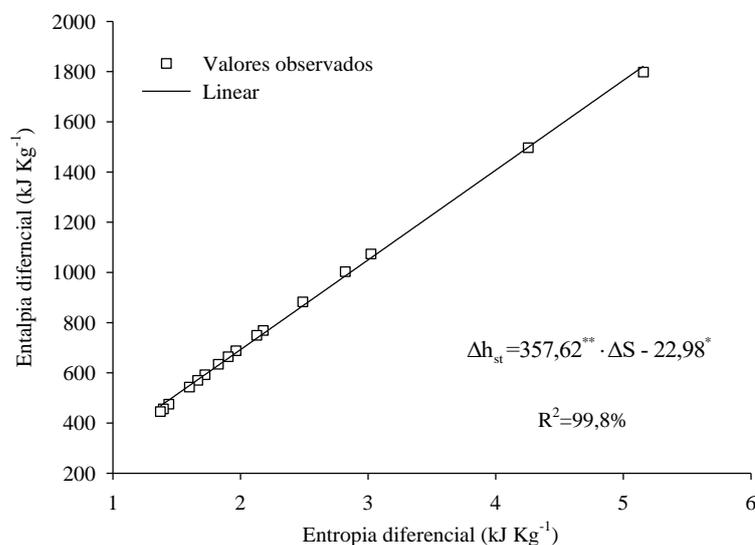
** Significativo a 1% pelo teste t.

Figura 4. Valores experimentais e estimados de entropia diferencial de desorção das sementes de nabo forrageiro.

Observa-se na Figura 4 uma forte dependência dos valores de entropia diferencial em relação ao teor de água, similar à tendência do calor isostérico integral de sorção. Percebe-se redução nos valores de entropia diferencial, com tendência de estabilização para elevados teores de água. Segundo Madamba et al. (1996), esses resultados indicam que, até certo ponto de teor de água, os processos de sorção podem reversíveis.

Na Figura 5, são apresentados os valores de entalpia diferencial em função dos valores de entropia diferencial de sorção, para o processo desorção das sementes de

nabo forrageiro, determinados pela Equação 8 para cada teor de água de equilíbrio. Considerou-se que, para um determinado valor de teor de água, a entalpia diferencial e a entropia são invariáveis com a temperatura (AGUERRE et al., 1986).



** Significativo a 1% pelo teste t; * Significativo a 5% pelo teste t.

Figura 5. Relação entalpia - entropia para o processo de dessorção da água das sementes de nabo forrageiro.

Observa-se que foi exibida a relação linear para o processo de dessorção com coeficiente de determinação (R^2) superior a 99%. Como existe um alto grau de linearidade entre os valores de entalpia diferencial (Δh_{st}) e entropia diferencial (ΔS) de sorção, pode-se considerar válida a teoria da compensação entalpia-entropia ou teoria isocinética para o fenômeno de dessorção de água das sementes de nabo forrageiro.

Para testar a validade da teoria da compensação entalpia-entropia, a temperatura isocinética foi comparada com a média harmônica (T_{hm}) da faixa de temperatura estudada utilizada para determinar o processo de dessorção das sementes de nabo forrageiro. A compensação linear entalpia-entropia é verificada se $T_B > T_{hm}$ o processo é controlado pela entalpia, caso contrário, $T_B < T_{hm}$ o processo é controlado pela entropia (GABAS et al., 2005).

A temperatura isocinética para a dessorção de sementes de nabo forrageiro foi de $357,62 \pm 12,39K$, a média harmônica calculada foi de $304,67K$, significativamente diferente dos valores de temperatura isocinética descritos, confirmando o fenômeno da compensação entalpia-entropia para o processo de dessorção das sementes de nabo forrageiro. De acordo com Liu e Guo (2001), a temperatura isocinética é aquela em que

as reações em série no produto devem acontecer ao mesmo tempo, ou seja, quando se encontra em equilíbrio.

Dessa forma, o mecanismo de dessorção de água das sementes de nabo forrageiro pode ser controlado pela entalpia. Esses resultados estão de acordo com diversos pesquisadores que têm aplicado com sucesso a teoria isocinética sobre a sorção de diversos produtos (MCMINN et al., 2005; TELIS-ROMERO et al., 2005; TUNC e DUMAN, 2007; CLADERA-OLIVERA et al., 2008; MOREIRA et al., 2008 e GONELI et al., 2010).

CONCLUSÕES

Com aumento do teor de água de equilíbrio, há incremento da energia necessária para a evaporação da água das sementes de nabo forrageiro, além de aumento da entropia diferencial;

Os valores do calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de nabo forrageiro na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹.

A energia livre de Gibbs tende a aumentar com a elevação do teor de água de equilíbrio, sendo seus valores positivos, mostrando não espontaneidade no processo de dessorção das sementes de nabo forrageiro.

A teoria compensatória entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de dessorção da água das sementes de nabo forrageiro controlado pela entalpia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASCHERI, D. P. R.; MOURA, W. S.; ASCHERI, J. L. R.; JUNIOR, E. A. F. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.2, p. 454-462, 2009.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C. VIOLLAZ, P.E. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, p. 1547-1549, 1986.

AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, n.2, p. 135-142, 2004.

AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O.; DAIRO, U.O. Thermodynamics of moisture sorption in sesame seed. **Biosystems Engineering**, v. 83, n. 4, p. 423–431, 2002.

AVIARA, N.A.; AJIBOLA, O.O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of Food Engineering**, v.55, n.2, p.107-113. 2002.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA O. O.; ONI S. A. Sorption equilibrium and thermodynamic characteristics of soya bean. **Biosystems Engineering**, v. 87, n.2, p. 179-190, 2004.

AYALA-APONTE, A. Estimación de las isothermas de adsorción y del calor isostérico en harina de yuca. **Bioteología en el Setor Agropecuario y Agroindustrial**, v.9, n.1, p. 88-96, 2011.

BERISTAIN, C. I.; GARCIA, H. S.; AZUARA, E. Enthalpy-entropy compensation in food vapor adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.30, p. 405-415, 1996.

BRASIL, Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília, 2009. 398p.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York, the AVI Van Nostrand Reinhold, 1992. 450p.

CAMPOS, A.R.N.; SILVA, F.L.H.; GOMES, J.P.; OLIVEIRA, L.S.C.; OLIVEIRA, M. M. Isothermas de adsorção e calor isostérico da palma forrageira enriquecida proteicamente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.6, p.734–740, 2009.

CATELAM, K.T.; TRINDADE, C.S.F.; ROMERO, J.T.; Isothermas de adsorção e calor isostérico de sorção de polpa de maracujá desidratada por spray dryer e liofilizador com aditivos e leite desnatado. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1196-1203, 2011.

CLADERA-OLIVERA, F.; PETTERMANN, A.; NORENA, C.; WADA, K.; MARCZAK, L. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhao (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science e Technology**, v.43, p. 900-907, 2008.

CHEMKHIA, S.; ZAGROUBAA, F.; BELLAGIB, A. Thermodynamics of water sorption in clay. **Desalination**, v.166, p. 393-399, 2004.

CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; JAREN C.; RIBEIRO D.M.; RESENDE, O. Sorption isotherms and isosteric heat of peanut pods, kernels, and hulls. **Food Science and Technology International**, v.13, n.3, p. 231-238, 2007.

DOMINGUEZ, I. L.; AZUARA, E.; VERNON-CARTER, E. J.; BERISTAIN, C. I. Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 566-571, 2007.

FASINA, O.O. Thermodynamic properties of sweet potato. **Journal of Food Engineering**, v.75,p.149-155, 2006.

GABAS, A.L.; TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M.N.; SILVEIRA JR, V.; PEDRO, M.A.M. Enthalpy-entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.2, p.297-303, 2005.

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**, v. 53, n.1, p. 191-197, 2010.

GHODAKE, H.M.; GOSWAMI, T.K.; CHAKRAVERTY, A. Moisture sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.827-935, 2007.

IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Isothermic heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part II: hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory. **Lebensmittel Wissenschaft and Technologie**, v.9, p.123–127, 1976.

JAYENDRA KUMAR, A.; SINGH, R. R. B.; PATIL, G. R.; PARE, A. A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of *kheer*. **Food Science and Technology**, v.38, p.303-310, 2005.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T. Influence of dehulling and roasting process on the thermodynamics of moisture adsorption in sesame seed. **Journal of Food Engineering**, v. 76, n. 2, p. 139–147, 2006.

KRUG, R. R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation.1-Some fundamental statistical problems associated with the analysis of Van't Hoff and Arrhenius data. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p. 2335-2341, 1976a.

KRUG, R. R.; HUNTER, W.G.; GRIEGER, R.A. Enthalpy-entropy compensation.2-Separation of the chemical from the statistical effect. **Journal of Physical Chemistry**, v.80, p.2341-2351, 1976b.

LIU, L.; GUO, Q.X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy-entropy compensation. **Chemical Reviews**, v. 10,p. 673-695, 2001.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, p. 75-97, 1996.

MCMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 505–510, 2008.

MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 2, p. 155-157, 2003.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M.D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p.514-521, 2008.

NAYAK, L.; PANDEY, J.P. Free energy change and monolayer moisture content of paddy and milled rice. **Journal of the Institution of Engineers**, v. 80, p.43-45, 2000.

OLIVEIRA, G. H. F.; CORRÊA, P. C. ; ARAÚJO, E. F.;VALENTE, D. S. M.; BOLTELHO,F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.), **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p. 546–554, 2010.

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

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

RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; MARTINAZZO, A.P.; RIBEIRO, R.M. Isothermas e calor isostérico de dessorção do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.31, p.86-94, 2006.

RIZVI, S.S.H. **Thermodynamic properties of food in dehydration**. In: Engineering Properties of Foods. Edited: RAO, M. A. and RIZVI, S. S. H. New York: Marcel Dekker, 1986, p. 133-214.

SILVA, A.S.; ALMEIDA, F.A.C.; ALVES, N.M.C.; MELO, K.S. Característica higroscópica e termodinâmica do coentro desidratado. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, n. 2, p. 237-244, 2010.

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

TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, p. 49-56, 2000.

TELIS-ROMERO, J.; KOHAYAKAWA, M. N.; SILVEIRA JUNIOR, V.; PEDRO, M.A.M.; GABAS, A. L. Enthalpy–entropy compensation based on isotherms of mango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 297-303, 2005.

TOLABA, M. P.; PELTZER, M.; ENRIQUEZ, N.; POLLIO, M. L. Grain sorption equilibrium of quinoa grains. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p. 365-371, 2004.

TSAMI, E.; MARINOUS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z.B. Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes, and apricots. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 1594-1597,1990.

TUNC, S.; DUMAN, O. Thermodynamic properties and moisture adsorption isotherms of cottonseed protein isolate and different forms of cottonseeds samples. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.133-143, 2007.

WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.14, p.269-287, 1991.

YAZDANI, M.; AZIZI, P. M.; GHOBADI, P. Moisture sorption isotherms and isosteric heat for pistachio. **European Food Research and Technology**, v. 223, n.5, p.577-584, 2006.

CONCLUSÃO GERAL

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os teores de água das sementes de *Raphanus sativus* se reduziram ao longo do tempo de armazenamento, entrando em equilíbrio com o ambiente.

O tempo de armazenamento de 270 dias juntamente com os diferentes teores de água não reduziram a germinação das sementes de *Raphanus sativus*, sendo seus valores acima de 99%.

Não houve diferença significativa nos valores de condutividade elétrica ao longo do tempo de armazenamento.

A qualidade do óleo das sementes de *Raphanus sativus* foi influenciada pelo tempo de armazenamento e pelo teor de água inicial, mostrando valores acima dos parâmetros permitidos para a produção de biodiesel.

Os valores de massa específica aparente e unitária para sementes de *Raphanus sativus* aumentam com a redução do teor de água para todas as temperaturas de secagem estudadas, porém, para temperatura de secagem a 80°C, os valores médios são maiores em comparação com as outras temperaturas.

A contração e o índice de contração volumétrica aumentam com a redução do teor de água das sementes de *Raphanus sativus*, em todas as temperaturas.

A velocidade terminal experimental das sementes de *Raphanus sativus* é diretamente proporcional ao teor de água para as temperaturas analisadas e a velocidade terminal teórica não difere da experimental.

A força de ruptura necessária para deformar a semente de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água, com valores que variam de 15,03 a 27,08.

A deformação aumenta com a redução do teor de água variando de 0,12 a 0,15 x 10⁻³ m.

A força máxima de ruptura e módulo proporcional de deformidade nas deformações fixas das sementes de *Raphanus sativus* aumenta com a redução do teor de água.

Com o aumento do teor de água de equilíbrio, há um incremento da energia necessária para a evaporação da água das sementes de *Raphanus sativus*, além de um aumento da entropia diferencial;

Os valores do calor isostérico integral de dessorção, para as sementes de *Raphanus sativus*, na faixa de teor de água de 3,33 a 11,30 (% b.s.), variaram de 4.222,70 a 2.870,34 kJ kg⁻¹;

A energia livre de Gibbs tende a aumentar com a elevação do teor de água de equilíbrio, sendo seus valores positivos, mostrando não espontaneidade no processo de dessorção das sementes de *Raphanus sativus*;

A teoria compensatória entalpia-entropia, ou teoria isocinética, pode ser satisfatoriamente aplicada ao fenômeno de sorção, sendo o processo de dessorção da água das sementes de *Raphanus sativus* controlado pela entalpia.