

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

HIGROSCOPICIDADE, CINÉTICA DE SECAGEM E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE
TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Autor: Weder Nunes Ferreira Junior

Orientador: Osvaldo Resende

Rio Verde- GO

Agosto – 2018

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

HIGROSCOPICIDADE, CINÉTICA DE SECAGEM E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE
TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Autor: Weder Nunes Ferreira Junior

Orientador: Osvaldo Resende

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS – AGRONOMIA, ao 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

Agosto - 2018

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

FF383h Ferreira Junior, Weder Nunes
Higroscopicidade, cinética de secagem e
propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo
(Tamarindus indica L.) / Weder Nunes Ferreira
Junior; orientador Osvaldo Resende. -- Rio Verde,
2018.
86 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias -
Agronomia) -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio
Verde, 2018.

1. Teor de água. 2. Atividade de água. 3.
Coeficiente de difusão efetivo. 4. Entalpia. 5.
Energia livre de Gibbs. I. Resende, Osvaldo ,
orient. II. Título.

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

HIGROSCOPICIDADE, CINÉTICA DE SECAGEM E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE
TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Autor: Weder Nunes Ferreira Junior

Orientador: Osvaldo Resende

TITULAÇÃO: Mestre em Ciências Agrárias – Agronomia – Área de
Concentração em Produção Vegetal Sustentável no Cerrado

APROVADA em, 24 de agosto de 2018.

Prof. Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira

Avaliador interno

IF Goiano – Campus Iporá

Prof. Dr. José Henrique da Silva Taveira

Avaliador externo

UEG – Santa Helena

Prof. Dr. Osvaldo Resende

Presidente da Banca

IF Goiano – Campus Rio Verde

Ao meu irmão Welber Carlos da Silva Ferreira;

A toda minha família e amigos.

OFEREÇO

Aos meus amados pais Weder Nunes Ferreira
e Eunice Abadia da Silva.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por ser meu amigo diariamente me acompanhando, zelando e confortando em todas situações, dando forças para caminhar nessa jornada, fortalecendo a cada dificuldade encontrada neste caminho.

Ao meu Orientador, Doutor Osvaldo Resende, por toda orientação, paciência, e principalmente pela confiança de ter me aceitado como orientado durante esta etapa da minha formação.

Aos Doutores Daniel Emanuel Cabral de Oliveira e José Henrique da Silva Taveira, por terem aceitado o convite de participar da banca, pelas correções e contribuições para fortalecer o trabalho.

À Doutora Kelly Aparecida de Sousa, pelas orientações, e prontidão em atender minhas solicitações.

Um imenso agradecimento às amigas da pós-graduação Gleyce Kelle Ilidio Pinheiro e Lígia Campos Moura Silva, pela grande ajuda na execução deste experimento, desde a colheita dos frutos até as inúmeras horas no laboratório na execução do experimento. Estendendo-se os agradecimentos à Diene Gonçalves, Gabrielly Rodrigues, Fernanda Lopes, Natália Fonseca, Jaqueline Bessa e a todos os demais colegas do Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais.

Ao Senhor Belmiro e Senhora Cleuza, por ter cedido os frutos de tamarindo, sem essa ajuda não teria condições para execução do experimento.

Ao Laboratório de Frutas e Hortaliças do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, que disponibilizou condições para o despulpamento dos frutos e limpeza das

sementes de tamarindo, em especial a Professora Doutora Geovana Rocha Plácido e a Mestranda Danusa Silva da Costa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – Agronomia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, pelas contribuições e auxílio na minha formação profissional.

A todos meus amigos do IF Goiano – Campus Rio Verde e de Ituiutaba, pelos momentos felizes e apoio para que eu concretizasse esse sonho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, pela oportunidade de aperfeiçoamento.

Ao CNPq, FAPEG e à Capes, pelo apoio financeiro.

Muito obrigado.

BIBLIOGRAFIA DO AUTOR

WEDER NUNES FERREIRA JUNIOR, filho de Weder Nunes Ferreira e Eunice Abadia da Silva, nascido em Ituiutaba, Minas Gerais, no dia 04 de fevereiro de 1995. Coursou o ensino fundamental na Escola Municipal Manoel Alves Vilela, ingressando em 2010 no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Campus Ituiutaba, no curso Técnico em Agroindústria Integrado ao Ensino médio, finalizando no ano de 2012. No primeiro semestre letivo do ano de 2013, iniciou no curso de graduação de Agronomia no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, foi aluno de iniciação científica no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais durante 3 anos, obtendo o título de Bacharel em Agronomia no dia 07 de março de 2017. Dando sequência a formação acadêmica ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Agrárias – Agronomia – Área de Concentração em Produção Vegetal Sustentável no Cerrado – Linha de Pesquisa: Fisiologia, Bioquímica, Pós-Colheita de Produtos Vegetais, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, em março de 2017. Em agosto de 2018, defendeu sua dissertação, parte indispensável para a obtenção do diploma de Mestre em Ciências Agrárias – Agronomia.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES.....	xii
RESUMO.....	xv
ASBTRACT.....	xviii
INTRODUÇÃO.....	1
1. Tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	1
2. Secagem.....	2
3. Higroscopicidade.....	3
4. AIC e BIC.....	4
Referências bibliográficas	5
OBJETIVO GERAL	9
CAPÍTULO I. UTILIZAÇÃO DO AIC E BIC NAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DAS SEMENTES DE TAMARINDO (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	10
Resumo	10
Abstract:	11
1.1 Introdução.....	11

1.2	Material e métodos	12
1.3	Resultados e Discussão	16
1.4	Conclusões	23
1.5	Referências bibliográficas	23
CAPÍTULO II. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE TAMARINDO (<i>Tamarindus indica</i> L.)		27
	Resumo	27
	Abstract	28
3.1	Introdução.....	28
3.2	Material e métodos	29
3.4	Conclusões	41
3.5	Referências bibliográficas	41
CAPÍTULO III. CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE TAMARINDO (<i>Tamarindus indica</i> L.).....		45
	Resumo	45
	Abstract	46
2.2	Material e métodos	47
2.3	Resultados e discussão	52
2.4	Conclusões	62
2.5	Referências bibliográficas	62
CONCLUSÃO GERAL		67

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para predizer o fenômeno de higroscopicidade das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	13
Tabela 2. Valores de atividade de água (decimal) das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) em função do teor de água de equilíbrio e da temperatura.....	16
Tabela 3. Tabela 3. Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para as sementes de Tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.), com os parâmetros estatísticos coeficiente de determinação (R^2 , decimal), erro médio estimado (SE, decimal), Qui-quadrado (χ^2 , decimal), e erro médio relativo (P, %).....	17
Tabela 4. Valores dos critérios de informação de Akaike (AIC) e critérios de informação bayesiano de Schwarz (BIC) para os modelos ajustados a higroscopicidade das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	21

CAPÍTULO II

Tabela 1. Valores de atividade de água (decimal) das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) estimados pelo modelo de Cavalcanti Mata em função da temperatura e teor de água de equilíbrio.....	34
Tabela 2. Valores da relação L/L' para os diferentes teores de água de equilíbrio das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	34

Tabela 3. Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T_{\text{abs}}$, para sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	37
Tabela 4. Valores da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}) em função do teor de água das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	40
Tabela 5. Equações da energia livre de Gibbs das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) para as diversas temperaturas.....	40

CAPÍTULO III

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para prever a secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	49
Tabela 2. Coeficientes de determinação (R^2 , decimal) e valores para o teste de Qui-quadrado (χ^2 , decimal $\times 10^{-4}$) calculados de acordo com os modelos ajustados para a secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90 °C.....	54
Tabela 3. Erro médio relativo (P, %) e erro médio estimado (SE, decimal $\times 10^{-4}$) para os modelos ajustados, durante a secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.), nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90 °C.....	55
Tabela 4. Valores dos critérios de informação de Akaike (AIC) e critérios de informação bayesiano de Schwarz (BIC), para os modelos ajustados para prever a cinética de secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	56
Tabela 5. Parâmetros dos modelos Midilli (45 e 60°C) Dois Termos (75 e 90°C) ajustados para a secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	57
Tabela 6. Valores de entalpia (H, kJ mol^{-1}), entropia (S, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e energia livre de Gibbs (G, kJ mol^{-1}) para diferentes condições de ar de secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Cavalcanti Mata, Chung-Pfost, GAB Modificado, Halsey Modificado, Henderson e Henderson Modificado, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).....19
- Figura 2. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Oswin, Oswin Modificado, Sabbah e Sigma Copace, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).....20
- Figura 3. Isotermas de dessorção estimadas pelo modelo de Cavalcanti Mata para as sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C...22

CAPÍTULO II

- Figura 1. Calor latente de vaporização da água das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) em função do teor de água de equilíbrio para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C.....35
- Figura 2. 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 $1/T_{abs}$ para as sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).....36

Figura 3. Valores observados e estimados de entalpia diferencial (Δh_{st}) de dessorção das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	37
Figura 4. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção, estimados em função do teor de água de equilíbrio das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.).....	38

CAPÍTULO III

Figura 1. Razão do teor de água das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) ao longo do tempo de secagem nas temperaturas de 45, 60, 75 e 9 °C.....	53
Figura 2. Valores experimentais e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem de sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) nas temperaturas de 45 e 60°C, e pelo modelo de Dois Termos para as temperaturas de 75 e 90°C.....	58
Figura 3. Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($m^2 \ s^{-1}$) obtidos para a secagem de sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C.....	59
Figura 4. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura do ar de secagem, obtido durante a secagem das sementes de tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.) para as temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES

%.....	Porcentagem
°C.....	Graus Celsius
α	Alfa
β	Beta
α , β e δ	Parâmetros de regressão da equação
λ_{α}	Raízes da equação de Bessel de ordem zero
g.....	Gramas
mg.....	Miligramas
h.....	Horas
s.....	Segundos
kg.....	Quilogramas
kJ mol^{-1}	Quilojoule por Mol
m.....	Metros
^{ns}	Não significativo
Δh_{st}	Entalpia diferencial, kJ kg^{-1}
&.....	Ampersand (e comercial)
χ^2	Qui-quadrado, decimal
AIC.....	Critérios de informação de Akaike
a, b, c e n.....	Coeficientes dos modelos
a, b e m.....	Parâmetros de determinados por regressão
A_w	Atividade de água, decimal
A.....	Comprimento, m
B.....	Largura, m

BIC.....	Cr�terio de informação bayesiano de Schwarz
B.O.D.....	Biochemical oxygen demand
b.s.....	Base seca, % ou decimal
C.....	Espessura, m
d.b.....	Dry basis, % ou decimal
D ₀	Fator pré-exponencial
D.....	Coeficiente de difusão efetivo, m ² s ⁻¹
D _g	Diâmetro geométrico médio, m
E _a	Energia de ativação, kJ mol ⁻¹
et al.....	E outros, e colaboradores
G.....	Energia livre de Gibbs, J mol ⁻¹
G.....	Energia livre de Gibbs, kJ kg ⁻¹
GLR.....	Graus de liberdade do modelo
H.....	Entalpia, J mol ⁻¹
H _p	Constante de Planck, J s ⁻¹
i.....	Número de termos
K.....	Graus Kevin
k, k ₀ e k ₁	Constantes de secagem
K _b	Constante de Boltzmann, J K ⁻¹
L'.....	Calor latente de vaporização da água livre, kJ K ⁻¹
L.....	Calor latente de vaporização da água do produto, kJ K ⁻¹
loglike.....	Logaritmo da função de verossimilhança
n.....	Número de observações
P.....	Erro médio relativo, %
p.....	Número de parâmetros
P _v	Pressão de vapor da água livre
P _{vs}	Pressão de vapor de saturação da água livre
Q _{st}	Calor isostérico integral, kJ kg ⁻¹
r.....	Raio equivalente, m
R.....	Constante universal dos gases, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
R ²	Coeficiente de determinação
RX.....	Razão do teor de �gua
SE.....	Erro médio estimado, decimal

S.....	Entropia, J mol ⁻¹ K ⁻¹
t.....	Tempo, h
T.....	Temperatura, °C
T _{abs}	Temperatura absoluta, °K
TKP.....	Pó Kernel do Tamarindo
V.....	Volume, m ³
V _s	Volume da semente, m ³
X.....	Teor de água, b.s.
X _i	Teor de água inicial, b.s.
X _e	Teor de água de equilíbrio, b.s.
Y.....	Valores observados
Ŷ.....	Valores experimentais

RESUMO

FERREIRA JUNIOR, W. N. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, agosto de 2018. **Higroscopicidade, cinética de secagem e propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)**. Orientador: Dr. Osvaldo Resende.

Devido à importância das sementes de tamarindo para a indústria alimentícia e farmacológica, objetivou-se, com este trabalho, estudar a higroscopicidade e a secagem, ajustando modelos matemáticos aos dados experimentais, bem como avaliar as propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), em função da temperatura e teor de água. Para obtenção das isotermas de dessorção, utilizou-se o método estático-indireto. A cinética de secagem foi feita nas temperaturas, 45; 60; 75 e 90°C. Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais da higroscopicidade e secagem, foi feita análise de regressão não linear pelo método Gauss-Newton. Para determinar o grau de ajuste dos modelos matemáticos de higroscopicidade e secagem, foram considerados a significância dos parâmetros de regressão pelo teste t, adotando o nível de 1% de significância, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), os valores do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE), o teste de Qui-quadrado (χ^2), e os critérios de informação de Akaike (AIC) e bayesiano de Schwarz (BIC). Para os dados de higroscopicidade, também foi utilizada a análise da distribuição

de resíduos. Para determinar as propriedades termodinâmicas de dessorção das sementes de tamarindo, utilizou-se o modelo de Cavalcanti Mata, por ter sido o modelo com melhores ajustes aos dados experimentais das isotermas, e determinado o calor latente de vaporização, entalpia diferencial, calor isostérico integral e a energia livre de Gibbs. Conclui-se que, o modelo de Cavalcanti Mata é recomendado para estimar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo, pois apresenta melhores ajustes. Os critérios de AIC e BIC contribuem na escolha do modelo para prever as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo. As propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água das sementes de tamarindo, ocorrendo o aumento da energia necessária para a retirada da água do produto com o decréscimo do teor de água. O calor isostérico integral de dessorção aumenta com a redução do teor de água, variando de 2.618,85 a 2.510,25 kJ kg⁻¹ para a faixa de teor de água de 10,52 a 21,10 % b.s. O calor latente de vaporização, a entalpia diferencial e a energia livre de Gibbs aumentam a redução do teor de água das sementes de tamarindo. Os modelos de Aproximação da Difusão, Dois Termos, Midilli e Thompson representam satisfatoriamente a cinética de secagem das sementes de tamarindo. O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem, sendo descrito pela equação de Arrhenius, com energia de ativação de 35,16 kJ mol⁻¹. A entalpia e entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta com o incremento da temperatura de secagem.

PALAVRAS-CHAVE: Teor de água, atividade de água, coeficiente de difusão efetivo, entalpia, energia livre de Gibbs.

ASBTRACT

FERREIRA JUNIOR, W. N. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (Goiano Federal Institute of Education, Science and Technology), August 2018. **Hygroscopicity, drying kinetics process and thermodynamic properties of tamarind seeds (*Tamarindus indica* L.)**. Advisor: Dr. Osvaldo Resende.

Due to the importance of tamarind seeds for food and pharmacological industries, the objective of this work was to study hygroscopicity and drying, adjusting mathematical models to the experimental data, as well as to evaluate the thermodynamic properties of the drying and desorption of tamarind seeds (*Tamarindus indica* L.), depending of the temperature and moisture content. To obtain the desorption isotherms, the static-indirect method was used. The drying kinetics were done at temperatures, 45; 60; 75 and 90°C. To adjust the mathematical models to the hygroscopicity and drying experimental values, a non-linear regression analysis was performed using the Gauss-Newton method. In order to determine the fit degree of the mathematical models of drying and hygroscopicity, the significance of the regression parameters by the t-test was considered, adopting the 1% level of significance, the magnitude of the determination coefficient (R^2), relative mean error values (P), estimated mean error values (SE), the Chi-square test (χ^2), and the Akaike (AIC) and Bayesian Schwarz (BIC) information criterion. For the hygroscopicity, the analysis of the waste distribution was also used. To determine the desorption thermodynamic properties of tamarind seeds, the Cavalcanti Mata model was used, since it was the model with better adjustments to the experimental data of the isotherms, and determined the latent heat of vaporization, differential enthalpy, integral isosteric heat

and Gibbs free energy. It is concluded that, the Cavalcanti Mata model is recommended to estimate the desorption isotherms of tamarind seeds, because it presents better adjustments. The AIC and BIC criteria contribute to the choice of model to predict the desorption isotherms of tamarind seeds. The thermodynamic properties are influenced by the moisture content of the tamarind seeds, with the increase in the energy required to remove the water from the product with the decrease in moisture content. The total isosteric desorption heat increases with the moisture content reduction, ranging from 2,618.85 to 2,510.25 kJ kg⁻¹ for the moisture content range of 10.52 to 21.10% bs. vaporization, differential enthalpy and free energy of Gibbs increase the moisture content reduction of tamarind seeds. The Diffusion Approximation, Two Terms, Midilli and Thompson models satisfactorily represent the drying kinetics of tamarind seeds. The effective diffusion coefficient increases with the drying air temperature increase being described by the Arrhenius equation, with activation energy of 35.16 kJ mol⁻¹. The enthalpy and entropy decreases, while the Gibbs free energy increases with increasing drying temperature.

KEY WORDS: Moisture content, water activity, effective diffusion coefficient, enthalpy, free energy of Gibbs.

INTRODUÇÃO

1. Tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

A árvore de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) é originária da África tropical, de onde se dispersou por todas as regiões tropicais e se desenvolveu bem, também em regiões de clima subtropical. O tamarindeiro pertence à família *Fabaceae*, é uma frutífera, com utilização em parques de forma decorativa, pode chegar aos 25 m de altura. Seu fruto alongado, possui 5 a 15 cm de comprimento, levando 248 dias para chegar ao ponto de colheita, com tegumento pardo-escuro, lenhoso e quebradiço, contendo de 3 a 8 sementes envolvidas por uma polpa parda e ácida. Sendo a polpa acidulada consumida fresca ou cristalizada, e ou também utilizada no preparo de refrescos, sorvetes, pastas, doces e licores (DONADIO et al., 1988).

No Brasil, as plantas do tamarindeiro foram introduzidas da Ásia e mostraram-se bem adaptadas em vários estados, dada a sua habilidade de adaptação em climas tropicais e subtropicais. Sendo encontrada nas regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste, em cultivos não organizadas e dispersos, devido à pouca ou quase nenhuma atenção dada a cultura (GURJÃO, 2006).

A semente pode ser utilizada como aditivo alimentar para melhorar a viscosidade e a textura dos alimentos processados (SONE & SATO, 1994), podendo ser utilizada como emulsificador em sorvete, maionese e queijo, e como um ingrediente ou agente ativo em uma série de produtos farmacêuticos e o óleo de semente é palatável e de

qualidade culinária (MORTON & MIAMI, 1987). A proteína do núcleo da semente serve como ingrediente fortificante na culinária, bem como ingrediente ativo para fermentação de pães, bebidas (BHATTACHARYA et al., 1994).

A semente de tamarindo é rica em proteínas. Em aproximadamente 100 gramas de matéria seca dessa semente encontram-se em média: 24,28 g de proteína, 7,20 g de lipídeos; 38,27 g de carboidratos; 18,00 g de fibras; 1.308,00 mg de potássio; 36,60 mg de cálcio; 104,00 mg de magnésio; 8,90 mg de sódio; 7,00 mg de zinco; 2,10 mg de cobre; 12,10 mg de manganês e 45,50 mg de ferro (AJAYI et al., 2006). As sementes de tamarindo são ricas em ácido glutâmico (18-5%), ácido aspártico (11,6%), glicina (9,1%) e leucina (8-2%), mas deficiente em aminoácidos contendo enxofre (BHATTACHARYA et al., 1994).

Nas sementes são encontrados polissacarídeos com a cadeia principal consistindo de moléculas de glicose ligadas a β -1,4 juntamente com a xilose α -1,6, e galactose, proteínas, lipídeos gordurosos e alguns cetoácidos (HANSEL et al., 1992). Na Índia, o TKP, a proteína do núcleo da semente, é usado como fonte de carboidratos como adesivo ou aglutinante na produção de papel e têxteis (SHANKARACHARYA, 1998).

Além da utilização alimentícia, a polpa, as sementes e folhas do tamarindeiro têm uso na medicina popular e apresentam inúmeras aplicações terapêuticas em humanos, dentre eles laxante, digestivo, terapia do diabetes e outros (KOMUTARIN et al., 2004; FUNKE & MELZIG, 2006).

Devido à importância das sementes de tamarindo, faz-se necessário o estudo do processamento pós-colheita, para assegurar a viabilidade do produto. Dentro desses processamentos tem-se a secagem, os produtos secos apresentam vantagens na facilidade de manuseio e armazenagem, sendo um dos processos mais adequados para o armazenamento seguro, e para viabilizar maior tempo de armazenagem (PARK et al., 2006).

2. Secagem

O fenômeno da secagem envolve simultaneamente a transferência de energia na forma de calor e massa, que pode alterar a qualidade e as propriedades físicas do produto, dependendo do método e das condições de secagem (BROOKER et al., 1992). É possível ser determinada a cinética de secagem a partir da remoção de água do material, a qual procura determinar o comportamento do material sólido seco, sendo representada pelas curvas, e taxas de secagem (MENEZES et al., 2013).

As curvas de secagem contêm informações fundamentais para o desenvolvimento de processos e para o dimensionamento de equipamentos; com elas, pode-se estimar a eficiência do processo, a partir da obtenção do tempo de secagem dos produtos, o tempo necessário para a produção, o gasto energético que refletirá no custo de processamento desses materiais (VILELA & ARTUR, 2008).

A modelagem matemática para os processos de secagem tem despertado o interesse de vários pesquisadores para os mais diversos produtos (SANTOS et al., 2016). É importante a utilização dos diversos modelos matemáticos para representar o processo de secagem, haja vista que as informações geradas são relevantes para o desenvolvimento de equipamentos e a predição dos tempos de secagem (SILVA, 2009). O estudo da secagem de sementes e frutos do cerrado tem contribuído para sua caracterização em relação à tolerância do material à dessecação (KOHAMA et al., 2006).

3. Higroscopicidade

Todos os produtos vegetais têm a capacidade de ceder ou absorver água do ambiente, tendendo a manter constantemente a relação de equilíbrio entre seu teor de água e as condições do ar ambiente. O teor de água de equilíbrio é alcançado quando a pressão parcial de vapor de água nas sementes se iguala ao do ar que a envolve (CORRÊA et al., 2005).

Para que o ocorra o equilíbrio higroscópico dos materiais armazenados é necessário que a pressão de vapor de água do ar da atmosfera e a pressão de água da superfície do produto sejam iguais (ARAÚJO et al., 2005). A afinidade entre a água e os outros componentes (gordura, amido, açúcar, proteínas, etc.) de um produto define a sua higroscopicidade (BROOKER et al., 1992).

O equilíbrio higroscópico de diferentes produtos agrícolas tem sido regularmente estudado. Pesquisadores descrevem modelos distintos para expressar o teor de água de equilíbrio, estima-se que existem mais de 200 modelos matemáticos. Geralmente são utilizados modelos matemáticos empíricos, uma vez que os modelos teóricos disponíveis não apresentam ajustes satisfatórios para predizer, com maior precisão, o teor de água de equilíbrio para uma ampla faixa de temperatura e umidade relativa do ar (MULET et al., 2002).

As isotermas de equilíbrio higroscópico podem ser determinadas por meio de dois métodos, sendo eles o gravimétrico e estático. Em ambos os métodos a temperatura do ar e a atividade de água são mantidas constantes até que o teor de água da amostra atinja o

valor de equilíbrio. O ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estar estagnado (método estático) (MORTOLA et al., 2003).

No método dinâmico, a semente é submetida aos fluxos de ar sob condições controladas de temperatura e umidade relativa até que seja atingido o equilíbrio. No método estático, o equilíbrio higroscópico entre o produto e o ambiente sob condições controladas é atingido sem movimentação do ar (CHEN, 2000; CORRÊA et al., 2005). Para o método estático existem duas metodologias, a de utilização de sais para o controle da umidade relativa (COSTA et al., 2013), em que o equilíbrio higroscópico é acompanhado por gravimetria, e o método estático-indireto, em que é determinada a atividade de água do produto para diferentes teores de água em temperaturas controladas, metodologia utilizada por Smaniotto et al. (2012) para obtenção das isotermas de sementes de milho.

As curvas de equilíbrio higroscópico são necessárias para definir limites de desidratação do produto, estimar as mudanças no teor de água sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente, bem como contribuem para estimar teores de água adequados ao início da atividade de microrganismos durante o armazenamento (HALL, 1980). Essas curvas de equilíbrio higroscópico são expressões de equações matemáticas, também conhecidas como isotermas, que fornecem a relação entre o teor de água de um produto e a umidade relativa de equilíbrio, para uma temperatura específica (CORRÊA et al., 2005).

Durante o processo de secagem as condições de temperatura e umidade relativa não são constantes, o que torna a determinação das isotermas de equilíbrio indispensável à avaliação da interação do sólido com o vapor d'água presente no ar de secagem (LEHN & PINTO, 2004). A isoterma é uma curva que descreve, em um teor de água específico, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura (PARK et al., 2001). A partir do estudo de uma isoterma, pode-se manejar adequadamente o produto visando a manutenção do teor de água até níveis recomendados para um armazenamento seguro (RESENDE et al., 2006).

4. AIC e BIC

O critério de informação de Akaike (AIC) e o critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) são ferramentas utilizadas para a escolha do melhor modelo matemático para prever o fenômeno em estudo. O AIC permite utilizar o princípio da parcimônia

na escolha do melhor modelo, ou seja, de acordo com este critério nem sempre o modelo mais parametrizado é melhor (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

O AIC é usado para comparar modelos não aninhados ou quando estão sendo comparados três ou mais modelos. Menores valores de AIC refletem melhor ajuste (AKAIKE, 1974):

$$AIC = -2\log like + 2p \quad (1)$$

Em que:

p é o número de parâmetros, e

$\log like$ o valor do logaritmo da função de verossimilhança considerando as estimativas dos parâmetros.

O BIC também considera o grau de parametrização do modelo, e da mesma forma, quanto menor for o valor de BIC (SCHWARZ, 1978), melhor será o ajuste do modelo. É um critério assintótico, cuja adequação está fortemente relacionada com a magnitude do tamanho de amostra. Em relação a penalização aplicada na quantidade de parâmetros, esta será mais rigorosa que o AIC para amostras pequenas:

$$BIC = -2\log like + p \cdot \ln(n) \quad (2)$$

Em que:

n : é o número de observações.

Ambos os critérios partem do mesmo princípio estatístico baseado no máximo da função da verossimilhança. Eles levam em consideração a quantidade de parâmetros dos modelos e têm como características evitar modelos superparametrizados (RIBEIRO, 2015). Atualmente é um parâmetro que está sendo inserindo na modelagem matemática de processos pós-colheita para contribuir na escolha do melhor modelo que estime o fenômeno em estudo (RIBEIRO et al., 2011; RIBEIRO, 2015; FERREIRA JUNIOR et al., 2018; GOMES et al., 2018)

Referências bibliográficas

AJAYI, I.; ODERINDE, R.; KAJOGBOLA, D.; UPONI, J. Oil content and fatty acid composition of some underutilized legume from Nigeria. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 115-120, 2006.

- ARAÚJO, L. F.; OLIVEIRA, L. S. C.; PERAZZO NETO, A.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Equilíbrio higroscópico da palma forrageira: relação com a umidade ótima para fermentação sólida. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 9, n. 3, p. 379-384, 2005.
- BHATTACHARYA, S.; BAL, S.; MUKHERJEE, R. K.; BHATTACHARYA S. Functional and nutritional properties of tamarindo (*Tamarindus indica*) kernel protein. **Food Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 1-9, 1994.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992.
- CHEN, C. A rapid method to determine the sorption isotherms of peanuts. **Journal Agricultural Engineering Research**, v. 75, n. 1, p.401-408, 2000.
- CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; Botelho, F. M. Comparação entre os métodos estático e dinâmico na determinação do equilíbrio higroscópico das espigas de milho. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, p. 153-161, 2005.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O. OLIVEIRA, D. E. C.; Isotermas de dessorção e calor isostérico dos frutos de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 412–418, 2013.
- DONADIO, L. C.; NACHTIGAL, J. C.; SACRAMENTO, C. K. **Frutas exóticas**. Jaboticabal: FUNESP, 1988, 279p.
- FERREIRA JUNIOR, W. N.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M. Isotherms and isosteric heat desorption of *Hymenaea stigonocarpa* Mart. Seeds. **Journal of Agricultural Science**, v. 10, n. 10, p. 504-512, 2018
- FUNKE, I.; MELZIG, M. F. Plantas tradicionalmente utilizadas na terapia de diabetes: fitomedicamentos como inibidores da atividade α -amilase. **Revista Brasileira de Farmacologia**, v. 16, n. 1, p. 1-5, 2006.
- GOMES, F. P.; RESENDE, O.; SOUSA, E. P.; OLIVEIRA, D. E. C.; ARAÚJO NETO, F. R. Drying kinetics of crushed mass of 'jambu': effective diffusivity and activation energy. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 7, p. 499-505, 2018.
- GURJÃO, K. C. O.; BRUNO, R. L. A.; ALMEIDA, F. A. C.; PEREIRA, W. E.; BRUNO, G. B. Desenvolvimento de frutos e sementes de tamarindo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 28, n. 3, p. 351-354, 2006.

- HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: The AVI Publishing Company, 1980, 381p.
- HÄNSEL R., KELLER K., RIMPLER H., SCHNEIDER G. **Hagers Handbuch der Pharmzeutischen Praxis**. 5th ed. Berlin: Springer Verlag; 1992, 893p.
- KOHAMA, S.; MALUF, A.M.; BILIA, D.A.C; BARBEDO, C.J. Secagem e armazenamento de sementes de *Eugenia brasiliense* LAM. (Grumixameira). **Revista Brasileira Sementes**, v. 28, n. 1, p. 72–78, 2006.
- LEHN, D. N.; PINTO, L. A. A. Isotermas de equilíbrio e curvas de secagem para arroz em casca em silos de armazenagem. **Engenharia na Agricultura**, v. 12, n. 3, p. 177-191, 2004.
- MENEZES, M. L.; STRÖHER, A. P.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. **Engevista**, v. 15, n. 2, p. 176-186, 2013.
- MORTOLA, V. B.; MEILI, L.; PINTO, L. A. A. Determinação das isotermas de equilíbrio para cebola, gelatina e farinha de peixe: Análise dos modelos de GAB, BET e Henderson. **Revista Vector**, v. 13, n. 2, p.79-91, 2003.
- MORTON, J.; MIAMI, F. L. **Fruits of Warm Climates**. Purdue University, Winterville North California; p. 115-121, 1987.
- MULET, A.; GARCA-PASCUAL, P.; SANJUAN, N.; GARCA-REVERTER, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 1, p.75-81, 2002.
- PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.
- PARK, K. J.; MORENO, M. K.; BROD, F. P. R. Estudo de secagem de pêra Bartlett. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 288- 292, 2006.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; MARTINAZZO, A. P.; RIBEIRO, R. M. Isotermas e calor isostérico de dessecamento do arroz em casca. **Revista Brasileira de Armazenamento**, v. 31, n. 1, p.86-94, 2006.
- RIBEIRO, T. D.; MUNIZ, J. A.; BORGES, S. Comparação de modelos não-lineares na descrição da cinética de secagem de frutos de Banana Prata, por convecção natural. **Revista de Estatística**, v. 3, n. 2, p. 1–5, 2011.
- RIBEIRO, T. D. **Modelos de regressão não linear na descrição da cinética secagem de polpa de jaboticaba**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2015.

- SANTOS, A. E.; MARTINS, G. M. V.; CANUTO, M. F. C. S.; SEGUNDO, J. E. D. V.; ALMEIDA, R. D. Modelagem matemática para a descrição da cinética de secagem do fruto da palma (*Opuntia ficus indica*). **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 1, p. 01-06, 2016.
- SHANKARACHARYA, N. B. Tamarind - Chemistry, Technology and Uses - a critical appraisal. **Journal of Food Technology**, v. 35, n. 1, p. 193-208, 1998.
- SILVA, A. S. A.; MELO, K. S.; ALVES, N. M.; FERNANDES, T. K. S.; FARIAS, P. A. Cinética de secagem em camada fina da banana maçã em secador de leito fixo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 11, n. 2, p. 129-136, 2009.
- SMANIOTTO, T. A. S.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. de; CAMPOS, R. C.; Isotermas e calor latente de dessorção dos grãos de milho da cultivar AG 7088. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 11, n. 3, p. 312-322, 2012.
- SONE, Y.; SATO, K. Measurement of oligosaccharides derived from Tamarind xyloglucan by competitive ELISA assay. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 58, n. 12, p. 2295-2296, 1994.
- VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 5, p. 387-394, 2008.

OBJETIVO GERAL

Estudar a higroscopicidade e a secagem, ajustando modelos matemáticos aos dados experimentais, bem como avaliar as propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), em função da temperatura e teor de água.

CAPÍTULO I. UTILIZAÇÃO DO AIC E BIC NAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DAS SEMENTES DE TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Resumo: Devido a importância das sementes de tamarindo faz-se necessário o estudo pós-colheita deste produto. Com isso, o objetivo neste trabalho foi determinar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo pelo método estático-indireto, bem como testar o critério de informação de Akaike (AIC) e critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) para a escolha do melhor modelo matemático. Utilizaram-se sementes com teor de água inicial de $21,00 \pm 0,10$ % base seca (b.s.), que foram secas a 45°C até os teores de água de $17,27 \pm 0,10$; $15,04 \pm 0,16$; $14,14 \pm 0,06$; $12,41 \pm 0,17$, e $10,52 \pm 0,12$ % b.s. A leitura de atividade de água foi realizada utilizando o equipamento Hygropalm model Aw1 colocado no interior de uma B.O.D. regulada nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C . Os dados experimentais foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para prever as isotermas de produtos vegetais. O modelo de Cavalcanti Mata é recomendado para estimar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo, pois apresenta melhores ajustes. Os critérios de AIC e BIC contribuem na escolha do modelo para prever as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo.

Palavras-chave: Atividade de água, higroscopicidade, AIC e BIC.

CHAPTER 1. USED OF AIC AND BIC IN THE DESORPTION ISOTHERMS OF TAMARIND SEEDS (*Tamarindus indica* L.)

Abstract: Due to the importance of tamarind seeds, a post-harvest study of this product is necessary. The objective of this work was to determine the desorption isotherms of the tamarind seeds by the static-indirect method, as well as to test the Akaike (AIC) and Bayesian Schwarz (BIC) information criterion for choosing the best mathematical model. Seeds with initial moisture content of $21.00 \pm 0.10\%$ dry basis (d.b.) were used, which were dried at 45°C until moisture content of 17.27 ± 0.10 ; 15.04 ± 0.16 ; 14.14 ± 0.06 ; 12.41 ± 0.17 , and $10.52 \pm 0.12\% \pm 0.12\%$ (d.b.). The water activity reading was performed using the Hygropalm model Aw1 placed inside a B.O.D. regulated at temperatures of 10, 20, 30 and 40°C . The experimental data were adjusted to the mathematical models frequently used to predict the isotherms of plant products. The Cavalcanti Mata model are recommended to estimate the desorption isotherms of tamarind seeds, because it presents better adjustments. The AIC and BIC information criterion contribute to the choice of model to predict the desorption isotherms of tamarind seeds.

Key words: activity, higroscopicity, AIC and BIC.

1.1 Introdução

As sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) são ricas em proteínas, portanto podem ser utilizadas para melhorar a viscosidade e textura dos alimentos processados (SONE & SATO, 1994), bem como um ingrediente ativo em uma série de produtos farmacêuticos. O óleo da semente é palatável e sobretudo de qualidade culinária (MORTON & MIAMI, 1987). Para garantir a perpetuação da espécie de tamarindo e utilização comercial das sementes na indústria de alimentos e farmacológica, são necessários conhecimentos de pós-colheita.

A afinidade existente entre a água e os outros componentes de um produto definem sua higroscopicidade que é uma característica fundamental para influenciar os processos de manuseio e armazenagem (TEXEIRA NETO et al., 1993). Para conhecer

melhor a atividade de água do produto armazenado é necessário o entendimento da higroscopicidade do mesmo (HONG & ELLIS, 1996).

As curvas de equilíbrio higroscópico contribuem para estimar teores de água adequados ao início da atividade de microrganismos durante o armazenamento, sendo esses prejudiciais a qualidade fisiológica e sanitária do produto (HALL, 1980). As curvas são oriundas de ajustes de modelos matemáticos, em que vários parâmetros são utilizados para a escolha do melhor modelo para estimar as isotermas nas condições de estudo, tais como, coeficiente de determinação, erro médio relativo, erro médio estimado, teste de Qui-quadrado e análise de distribuição de resíduos.

Entretanto, existem algumas limitações quanto a utilização desses parâmetros utilizados na literatura, pois alguns são oriundos de análises de ajustes de modelos de outros fenômenos. Exigindo a adoção de critérios adicionais na seleção de modelos matemáticos, podendo utilizar o critério de informação de Akaike (AIC) e o critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) que consistem em avaliar os modelos de acordo com o princípio da parcimônia, uma vez que o número de parâmetros nos modelos varia (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

Apesar da importância das sementes da espécie de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), na literatura, existe limitação de informações a respeito do processamento pós-colheita das sementes destas espécies. Assim, objetivou-se com este trabalho determinar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo por meio do método estático-indireto, bem como testar o critério de informação de Akaike (AIC) e critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) para a escolha do melhor modelo matemático.

1.2 Material e métodos

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – IF Goiano, localizado no município de Rio Verde, GO, Brasil. Foram utilizadas sementes de tamarindo com teor de água inicial de $21,00 \pm 0,10$ % base seca (b.s.). Os frutos foram coletados manualmente na região rural do município de Rio Verde - GO, Brasil ($17^{\circ}51'57''S$; $50^{\circ}50'05''W$).

Posteriormente, foi realizada a limpeza das sementes, separando a polpa com auxílio de uma despulpadora industrial (Tortugan) no Laboratório de Frutas e Hortaliças do IF Goiano – Campus Rio Verde. Para a obtenção dos diversos teores de água, as

sementes foram submetidas a secagem em estufa, com ventilação de ar forçada com temperatura de 45°C e umidade relativa de 20,6%, através do método gravimétrico, conhecendo-se o teor de água inicial das sementes, até atingir os teores de água de 17,27; 15,04; 14,15; 12,40 e $10,62 \pm 0,12$ % b.s. Sendo esses teores de água conferidos pelo método de estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 24 horas (BRASIL, 2009).

As isotermas de dessorção das sementes de tamarindo foram determinadas utilizando-se o método estático-indireto, sendo a atividade de água (A_w) determinada por meio do equipamento Hygropalm Model Aw1. Foram utilizadas amostras em triplicata para cada teor de água, com aproximadamente 35 g de sementes inseridas no interior do equipamento. O aparelho foi condicionado em B.O.D. regulada a 10, 20, 30 e 40°C. Após a estabilização da temperatura e atividade de água no equipamento, determinou-se o teor de água das amostras em estufa, após a leitura da atividade de água, seguindo a metodologia de Brasil (2009).

Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos vegetais, cujas expressões estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de higroscopicidade das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Designação do modelo	Modelo	
$X_e = [\ln(1 - a_w)/(a \cdot T^b)]^{1/c}$	Cavalcanti Mata	(1)
$X_e = a - b \cdot \ln[-(T + c) \cdot \ln(a_w)]$	Chung-Pfost	(2)
$X_e = (a \cdot b \cdot a_w) \cdot \frac{\left(\frac{c}{T}\right)}{\left(1 - b \cdot a_w + \left(\frac{c}{T}\right) \cdot b \cdot a_w\right) \cdot (1 - b \cdot a_w)}$	GAB Modificado	(3)
$X_e = [\exp(a - b \cdot T)/-\ln(a_w)]^{1/c}$	Halsey Modificado	(4)
$X_e = [\ln(1 - a_w)/-a(T + 273,15)]^{1/b}$	Henderson	(5)
$X_e = [\ln(1 - a_w)/-a(T + b)]^{1/c}$	Henderson Modificado	(6)
$X_e = a \cdot (a_w / (1 - a_w))^b$	Oswin	(7)
$X_e = (a + b \cdot T)/[(1 - a_w)/a_w]^{1/c}$	Oswin Modificado	(8)
$X_e = a \cdot \left[a_w \cdot \left(\frac{b}{T^c} \right) \right]$	Sabbah	(9)
$X_e = \exp \left\{ a - (b \cdot T) + \left[c \cdot \exp(a_w) \right] \right\}$	Sigma Copace	(10)

Em que:

Xe: teor de água de equilíbrio, % b.s;

A_w: atividade de água, decimal;

T: temperatura, °C;

a, b e c: coeficientes que dependem do produto.

O ajuste dos modelos matemáticos foi realizado utilizando a análise de regressão não linear, pelo método Gauss Newton. Considerou a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t adotando o nível de 1% de significância, a fim de verificar o grau de ajuste de cada modelo, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), do erro médio estimado (SE), os valores do erro médio relativo (P), o teste de Qui-quadrado (χ^2) ao nível de significância de 0,01 e o intervalo de confiança a 99% ($P < 0,01$), bem como a tendência de distribuição dos resíduos.

De acordo com Corrêa et al. (2014), o modelo escolhido para predizer o fenômeno estudado deve apresentar os valores residuais próximos da faixa horizontal, em torno de zero e não formar figuras definidas, sem indicar tendenciosidade dos resultados. Caso ocorra distribuição tendenciosa, ou seja, apresentando regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real, que a distribuição tende a se acumular fora do eixo, o modelo é considerado inadequado para representar a higroscopicidade do produto.

Quanto ao valor do erro médio relativo considerou-se os modelos que obtiveram valor inferior a 10% como um dos critérios para a seleção dos modelos de acordo com Mohapatra & Rao (2005). As diferenças entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo, juntamente com o grau de liberdade e número de observações são utilizadas para calcular os valores do erro médio estimado (SE), erro médio relativo (P) e teste de Qui-quadrado (χ^2), conforme as seguintes expressões:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (11)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (12)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (13)$$

Em que:

SE: erro médio estimado, decimal;

P: erro médio relativo, %;

χ^2 : Qui-quadrado, decimal;

Y: valor experimental;

$\hat{Y}$: valor estimado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e,

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

O critério de informação de Akaike (AIC) e o critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) foram utilizados para a escolha do melhor modelo matemático para prever o fenômeno. O AIC permite utilizar o princípio da parcimônia na escolha do melhor modelo, ou seja, de acordo com este critério nem sempre o modelo mais parametrizado é melhor (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

O AIC é usado para comparar modelos não aninhados ou quando estão sendo comparados três ou mais modelos. Menores valores de AIC refletem melhor ajuste (AKAIKE, 1974):

$$AIC = -2\log like + 2p \quad (14)$$

Em que:

p é o número de parâmetros, e

$\log like$ o valor do logaritmo da função de verossimilhança considerando as estimativas dos parâmetros.

O BIC também considera o grau de parametrização do modelo, e da mesma forma, quanto menor for o valor de BIC (SCHWARZ, 1978), melhor será o ajuste do modelo. É um critério assintótico, cuja adequação está fortemente relacionada com a magnitude do tamanho de amostra. Em relação a penalização aplicada na quantidade de parâmetros, esta será mais rigorosa que o AIC para amostras pequenas:

$$BIC = -2\log like + p \cdot \ln(n) \quad (15)$$

Em que:

n: é o número de observações.

1.3 Resultados e Discussão

Os valores de atividade de água variaram de acordo com aumento da temperatura (10, 20, 30 e 40°C), bem como da elevação do teor de água de equilíbrio (10,52 a 21,10% b.s.), sendo uma variável diretamente proporcional à essas condições (Tabela 2). Comportamento similar foi observado por Barbosa et al. (2016) que estudaram isotermas de dessorção de aquênios de cazuzinho-do-cerrado (*Annacardium humile* St. Hil.), pelo método estático-indireto.

Tabela 2. Valores de atividade de água (decimal) das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) em função do teor de água de equilíbrio e da temperatura

Xe (% b.s.)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
10,52	0,437	0,472	0,491	-
10,74	-	-	-	0,511
12,39	0,519	0,556	0,572	-
12,49	-	-	-	0,591
14,15	-	0,634	0,653	0,670
15,04	0,655	-	-	-
17,27	-	-	0,791	0,812
20,94	0,857	-	-	-
21,10	-	0,892	-	-

Em relação aos coeficientes dos modelos ajustados observa-se que todos modelos se apresentaram significativos a 1% pelo teste de t (Tabela 3), com exceção do coeficiente ‘b’ do modelo de Henderson que não apresentou. Os coeficientes do modelo selecionado para a descrição das isotermas de equilíbrio são específicos para o produto ou material em estudo, não devendo ser usados para representação de outra espécie ou material (BOTELHO, 2012).

Observando os valores do coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 3), os modelos ajustados apresentaram valores superiores a 0,96 (decimal). Segundo Madamba et al. (1996) este parâmetro não deve ser utilizado como único critério de avaliação para seleção de modelos, por utilizar médias de valores positivos e negativos para modelos não lineares, ocasionando valores extremos. O modelo de Cavalcanti Mata apresentou o maior valor para R^2 (0,9961 decimal).

Tabela 3. Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para as sementes de Tamarindo (*Tamarindus indica* L.), com os parâmetros estatísticos coeficiente de determinação (R^2 , decimal), erro médio estimado (SE, decimal), Qui-quadrado (χ^2 , decimal), e erro médio relativo (P, %)

Modelos	Coeficientes	P (%)	SE ***	χ^2 ***	R^2 ***
Cavalcanti Mata	a = -0,0055**	1,422	0,232	0,0540	0,9961
	b = 0,1291**				
	c = 1,8318**				
Chung-Pfost	a = 37,2820**	2,072	0,368	0,1355	0,9901
	b = 5,7251**				
	c = 111,147**				
GAB Modificado	a = 8,2353**	1,818	0,355	0,1262	0,9892
	b = 0,7056**				
	c = 339,156**				
Halsey Modificado	a = 6,6490**	3,704	0,654	0,4280	0,9687
	b = 0,0063**				
	c = 2,8019**				
Henderson	a = 0,00003**	1,931	0,349	0,1217	0,9904
	b = 1,81333 ^{ns}				
Henderson Modificado	a = 0,00005**	1,505	0,263	0,0691	0,9950
	b = 142,897**				
	c = 1,8356**				
Oswin	a = 11,4150**	3,625	0,666	0,4436	0,9651
	b = 0,3095**				
Oswin Modificado	a = 12,1839**	2,980	0,527	0,2774	0,9797
	b = -0,0290**				
	c = 3,2834**				
Sabbah	a = 30,2324**	1,116	0,275	0,0758	0,9945
	b = 1,0660**				
	c = 0,0884**				
Sigma Copace	a = 1,1903**	2,162	0,351	0,1235	0,9910
	b = 0,0031**				
	c = 0,7953**				

** Significativo a 1%; ^{ns} Não significativo pelo teste de t.

O modelo de Oswin apresentou maior valor (0,666 decimal) para o erro médio estimado (SE) (Tabela 3), em comparação aos demais modelos ajustados, enquanto o modelo Cavalcanti Mata demonstrou o menor valor (0,232 decimal) (Tabela 3). De acordo com Draper & Smith (1981), a capacidade de um modelo matemático representar um processo físico é a relação inversamente proporcional ao valor do erro médio estimado (SE), ou seja, quanto menor for o valor para este parâmetro melhor é a representação do modelo para o fenômeno estudado.

Quanto ao *Qui-quadrado* (χ^2) calculado, todos os modelos utilizados no ajuste da higroscopicidade das sementes de tamarindo se encontram no intervalo de confiança de 99% (χ^2 tabulado = 5,812). Em relação aos demais modelos, os modelos de Cavalcanti Mata, Henderson Modificado e Sabbah apresentaram menores valores para o *Qui-quadrado* (χ^2) calculado (0,0540; 0,0691 e 0,0758 decimal, respectivamente). Quanto menor o valor deste parâmetro, melhor será o ajuste do modelo aos dados experimentais (GÜNHAN et al., 2005).

O modelo de Sabbah apresentou o menor valor (1,116) para o erro médio relativo (P) (Tabela 3), em contrapartida o modelo de Halsey Modificado obteve o maior valor (3,704), comparando-se com os demais modelos ajustados. Adotando-se a metodologia de Mohapatra & Rao (2005), todos os modelos podem ser utilizados para prever a higroscopicidade das sementes de tamarindo, por apresentarem valores para o erro médio relativo inferiores a 10%. Entretanto, essa recomendação de 10% para este parâmetro foi estabelecida em pesquisa realizada para cinética de secagem, sendo necessária a adequação deste limite e/ou a utilização de critérios complementares para seleção do melhor modelo para estimar as isotermas.

Nota-se a partir da análise de dispersão dos resíduos (Figura 1 e 2), dos modelos ajustados na modelagem das isotermas de dessecção das sementes de tamarindo, que apenas os modelos de Cavalcanti Mata, GAB modificado, Henderson Modificado, e Sabbah não apresentam tendência na distribuição dos valores residuais, indicando ajuste adequado aos dados experimentais.

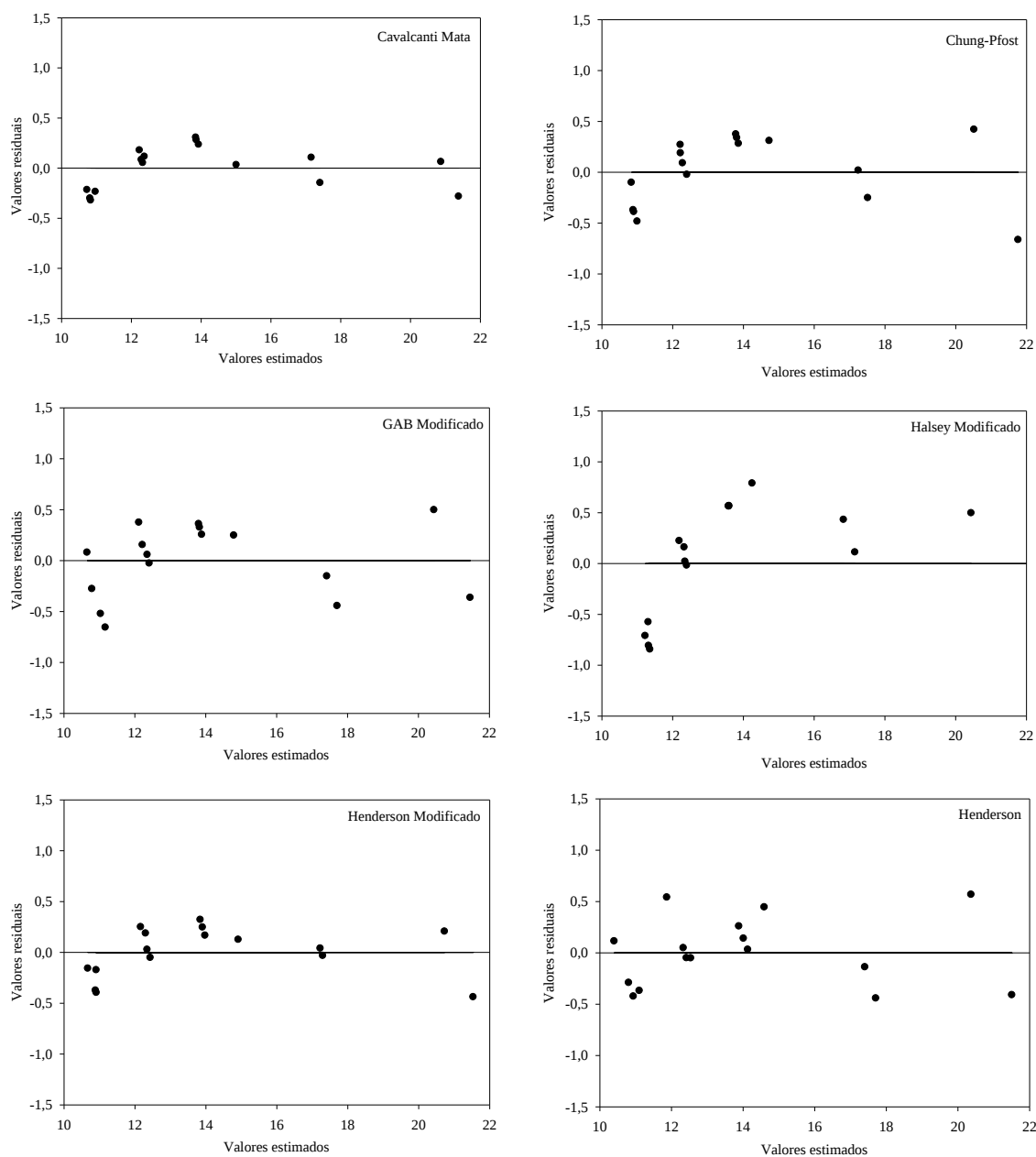


Figura 1. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Cavalcanti Mata, Chung-Pfost, GAB Modificado, Halsey Modificado, Henderson e Henderson Modificado, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

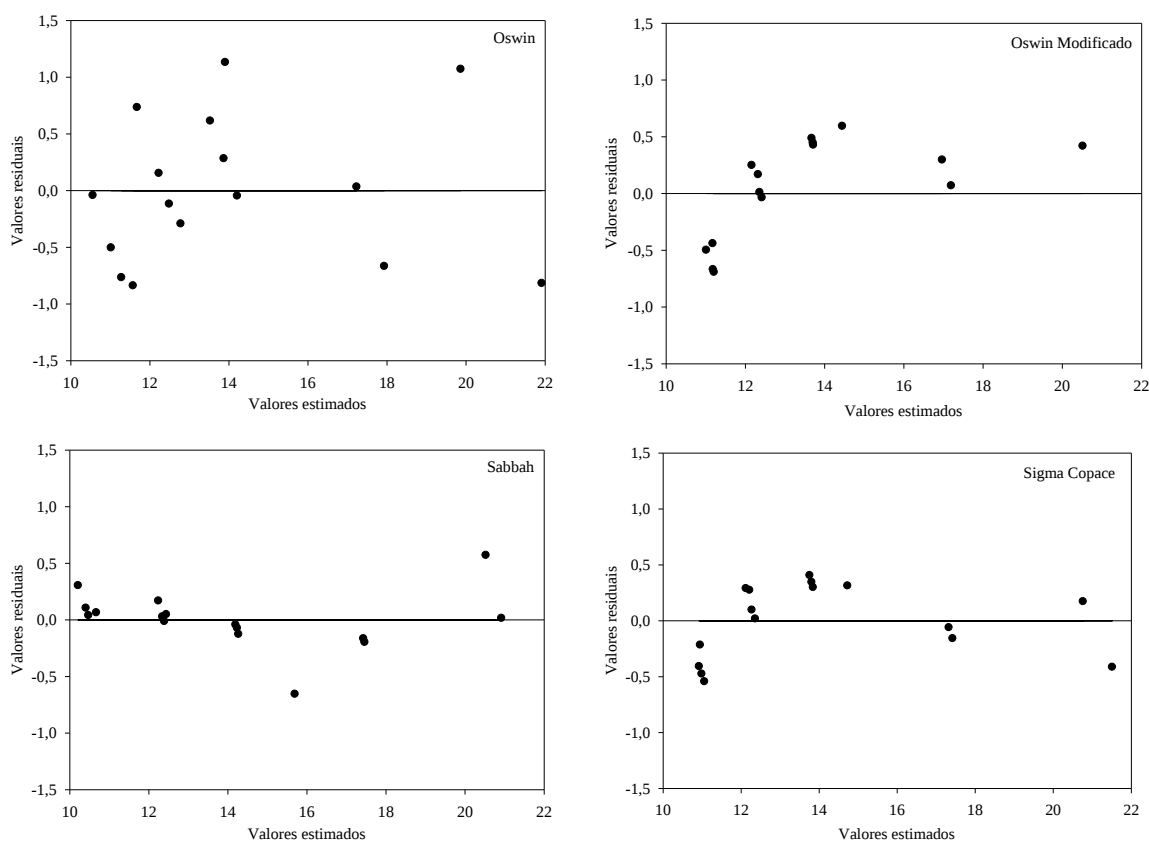


Figura 2. Tendência de distribuição dos resíduos para os modelos de Oswin, Oswin Modificado, Sabbah e Sigma Copace, em função dos valores estimados do equilíbrio higroscópico das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

De acordo com os parâmetros estatísticos avaliados tradicionalmente para a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para representar a higroscopicidade de produtos vegetais, os modelos de Cavalcanti Mata, GAB Modificado, Henderson Modificado, e Sabbah se encaixam nos critérios de seleção, e, portanto, representam satisfatoriamente as isothermas de dessorção das sementes de tamarindo.

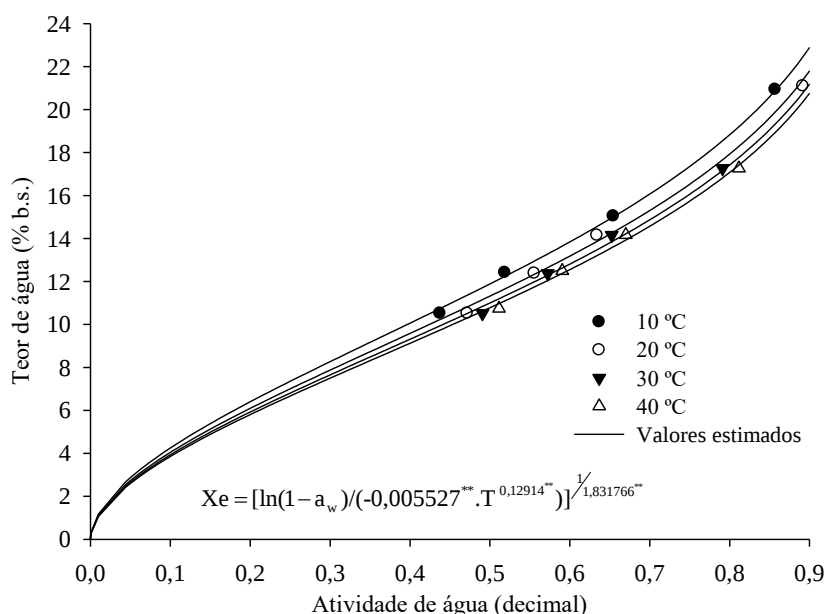
No entanto, existe a necessidade de incluir critérios objetivos adicionais para auxiliar na seleção de um único modelo que estime as isothermas de dessorção, sugeriu-se neste trabalho a aplicação da metodologia dos critérios de informação de Akaike (AIC) e de informação bayesiano de Schwarz (BIC) para selecionar o melhor modelo que descreva as isothermas de sorção. Neste caso, a indicação do melhor modelo pode ser mais precisa, uma vez que estes critérios consideram outros fatores como a análise do grau de parametrização dos modelos comparados (SILVEIRA, 2010).

Ferreira Junior et al. (2018) estudando isotermas de dessorção de sementes de *Hymenaea stigonocarpa* Mart., utilizaram os critérios de AIC e BIC na modelagem matemática do processamento de dessorção do produto em diferentes temperaturas e umidades relativa. Os autores relataram que os critérios contribuíram na escolha do modelo para a representação do fenômeno. Considerando a utilização desses critérios a fim de representar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo, o modelo de Cavalcanti Mata apresenta os menores valores para AIC e BIC, 2,94 e 6,03, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Valores dos critérios de informação de Akaike (AIC) e critérios de informação bayesiano de Schwarz (BIC) para os modelos ajustados a higroscopicidade das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Modelo	AIC	BIC	Modelo	AIC	BIC
Cavalcanti Mata	02,94	06,03	Henderson Modificado	07,14	10,23
Chung-Pfost	18,06	21,15	Oswin	36,27	38,58
GAB Modificado	19,34	22,43	Oswin Modificado	29,53	32,62
Halsey Modificado	36,49	39,58	Sabbah	23,84	26,93
Henderson	15,51	17,82	Sigma Copace	16,33	19,42

O modelo de Cavalcanti Mata também proporcionou melhor ajuste para as isotermas de dessorção de grãos de feijão macassar verde (*Vigna unguiculata* (L.) Walpers), variedade sempre verde nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C e atividade de água entre 0,10 e 0,85 (OLIVEIRA et al., 2004). Assim como para as sementes de tamarindo o modelo de Cavalcanti Mata (Figura 3), pode ser utilizado para representar a higroscopicidade das sementes de arroz em casca (*Oryza sativa* L. cv. BRS Sertaneja) (OLIVEIRA et al., 2014), sementes de pimenta Cabacinha (*Capsicum chinense* L.) (SILVA et al., 2015) e sementes de sorgo-sacarino (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) (ULLMANN et al., 2016).



** Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 3. Isotermas de dessorção estimadas pelo modelo de Cavalcanti Mata para sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C.

Nota-se que para um mesmo teor de água de equilíbrio, conforme ocorre acréscimo de temperatura a atividade de água aumenta, sendo uma resposta encontrada para as isotermas de diversos produtos vegetais na literatura, como para as sementes de jacarandá-da-bahia (*Dalbergia nigra* Fr. All.), angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* Benth.), e óleo-copaíba (*Copaifera langsdorffii* Benth.) (MESQUITA et al., 2001), polpa do cajá (*Spondias mombin* L.) em espuma (CAVALCANTE et al., 2018).

As isotermas de dessorção obtidas para as sementes de tamarindo apresentaram-se no formato sigmoidal, tipo II (IUPAC, 1985), característico para diversos produtos vegetais: feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) (RESENDE et al., 2006), arroz em casca (*Oryza sativa* L. cv. BRS Sertaneja) (OLIVEIRA et al., 2014), frutos de baru (*Dipteryx alata* Vog.) (OLIVEIRA et al., 2017), mamona (*Ricinus communis* L.) (GONELI et al., 2016), pimenta dedo-de-moça (*Capsicum baccatum*) (ANDRADE et al., 2017). O formato das isotermas do tipo II é causada por efeitos sinérgicos da lei de Raoult, efeitos capilares e interações de umidade na superfície do material (LABUZA & ALTUNAKAR, 2007).

No armazenamento de sementes, a qualidade e viabilidade do produto é assegurada pela atividade de água do material, que é uma resposta dependente do teor de água de equilíbrio, temperatura e umidade relativa. O limite seguro de atividade de água, para que produtos armazenados não se tornem susceptíveis ao ataque de microrganismos é em torno de 0,7 (decimal) (OLIVEIRA et al., 2005).

Acima desse valor de atividade de água ocorre o desenvolvimento de microrganismos patogênicos, nota-se que os teores de água de equilíbrio máximo preditos pelo modelo de Cavalcanti Mata (Figura 3) para as sementes de tamarindo serem armazenadas nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C são de, 16,07; 15,30; 14,87 e 14,57% b.s., respectivamente. Esses limites altos se devem a composição química das sementes, em que aproximadamente 24% é proteína, 38% carboidrato, e apenas 7% se constitui em lipídeos, estando a semente de tamarindo classificada como uma aleuro-amilácea.

1.4 Conclusões

O modelo de Cavalcanti Mata, é recomendado para estimar as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo.

Os critérios de AIC e BIC contribuem na escolha do modelo para prever as isotermas de dessorção das sementes de tamarindo.

Os teores de água seguros para armazenamento das sementes de tamarindo nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C são de, 16,07; 15,30; 14,87 e 14,57% b.s., respectivamente.

1.5 Referências bibliográficas

- ANDRADE, E. T.; FIGUEIRA, V. G.; TEIXEIRA, L. P.; TAVEIRA, J. H. S.; BORÉM, F. M. Determination of the hygroscopic equilibrium and isosteric heat of aji chili pepper. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 12, p. 865-871, 2017.
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transaction on Automatic Control**, v. 19, n. 6, p.716-723, 1974.
- BOTELHO, F. M. **Cinética de secagem, propriedades físicas e higroscópicas dos frutos e caracterização do processo de torrefação dos grãos de *Coffea canephora***. (Tese de doutorado) Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola. 2012. 129p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para Análise de Sementes**. Brasília: Mapa/ACS 2009. 398p.
- BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection. **Sociological methods & research**, v. 33, n. 2, p. 261-304, 2004.

- CAVALCANTE, M. D.; PLÁCIDO, G. R.; OLIVEIRA, D. E. C.; FREITAS, B. S. M.; CAGNIN, C.; OLIVEIRA, D. S. Isotherms and isostatic heat of foam-mat dried yellow mombin pulp. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 436-441, 2018.
- CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; BOTELHO, S. C. C.; GONELI, A. L. D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 10, p. 1047-1052, 2014.
- DRAPER, N.R.; SMITH, H. Applied regression analysis. **John Wiley & Sons**, 3th ed., New York, 1998, 712p.
- FERREIRA JUNIOR, W. N.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M. Isotherms and isosteric heat desorption of *Hymenaea stigonocarpa* Mart. Seeds. **Journal of Agricultural Science**, v. 10, n. 10, p. 504-512, 2018
- GÜNHAN, T.; DEMIR, V.; HANCIOGLU, E.; HEPBASLI, A. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 11, p. 1667-1679, 2005.
- HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: The AVI Publishing Company, 1980, 381p.
- HONG, T. D.; ELLIS, R. H. A protocol to determine seed storage behaviour. Rome: **International Plant Genetic Resources Institute**, 1996, 55p.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JÚNIOR, A. J.; SCHMIDT, S.J.; LABUZA, T. P. (eds.). **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. Ames: Blackwell Publishing Professional, p.109-154, 2007.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BRUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996.
- MESQUITA, J. B.; ANDRADE, E. T.; CORRÊA, P. C. Modelos matemáticos e curvas de umidade de equilíbrio de sementes de jacarandá-da-bahia, angico vermelho e óleo-copaíba. **Cerne**, v. 7, n. 2, p. 12-21, 2001.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.

MORTON, J.; MIAMI, F. L. **Fruits of Warm Climates**. Purdue University, Winterville North California; p. 115-121, 1987.

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

OLIVEIRA, M. M.; CAMPOS, A. R. N.; GOMES, J. P.; SILVA, F. L. H. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial de casca do abacaxi (*Ananas comosus* L. Mer). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 565-569, 2005.

OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; CAMPOS, R. C.; DONADON, J. R. Obtenção e modelagem das isotermas de dessorção e do calor isostérico para sementes de arroz em casca. **Científica**, v. 42, n. 3, p. 203-210, 2014.

OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; FERREIRA JUNIOR, W. N.; SILVA, I. O. F. Hygroscopicity of baru (*Dipterix alata* Vogel) fruit. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 279-284, 2017.

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

SCHWARZ, G. Estimating the dimension of a model. **Annals of Statistics**, v.6, n. 2, p.461-464, 1978.

SILVA, H. W.; COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOARES, R. S.; VALE, L. S. R. Higroscopicidade das sementes de pimenta (*Capsicum chinense* L.). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 780-784, 2015.

SILVEIRA, F.G. **Classificação multivariada de modelos de crescimento para grupos genéticos de ovinos de corte**. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada a biometria, 2010. 61p.

SONE, Y.; SATO, K. Measurement of oligosaccharides derived from Tamarind xyloglucan by competitive ELISA assay. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 58, n. 12, p. 2295-2296, 1994.

TEXEIRA NETO, R. O.; QUAST, D. G. Isotermas de adsorção de umidade em alimentos. Campinas: **ITAL**, v. 8, n. 1, p. 141-197, 1993.

ULLMANN, R.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M.; CHAVES, T. H.
Higroscopicidade das sementes de sorgo-sacarino. **Engenharia Agrícola**, v. 36, n. 3, p.
515-524, 2016.

CAPÍTULO II. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS SEMENTES DE TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Resumo: O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo em função do teor de água de equilíbrio. Os dados experimentais das atividades de água foram obtidos pelo método estático-indireto, com os teores de água de $17,27 \pm 0,10$; $15,04 \pm 0,16$; $14,14 \pm 0,06$; $12,41 \pm 0,17$, e $10,52 \pm 0,12$ % b.s. A leitura de atividade de água foi realizada utilizando o equipamento Hygropalm model Aw1 colocado no interior de uma B.O.D. regulada nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C. Para determinar as propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo, utilizou-se o modelo de Cavalcanti Mata, foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais das isotermas de dessorção. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que, as propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água e temperatura, ocorrendo o aumento da energia necessária para a retirada da água do produto com o decréscimo do teor de água. O calor isostérico integral de dessorção aumenta com a redução do teor de água, variando de 2.618,85 a 2.510,25 kJ kg⁻¹ para a faixa de teor de água de 10,52 a 21,10 % b.s. O calor latente de vaporização, a entalpia diferencial e a energia livre de Gibbs aumentam a redução do teor de água das sementes de tamarindo.

PALAVRAS-CHAVE: Teor de água de equilíbrio; entalpia, energia livre de Gibbs.

CHAPTER II. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TAMARIND SEEDS (*Tamarindus indica* L.)

Abstract: The objective of this work was to study the thermodynamic properties of tamarind seeds as a function of equilibrium moisture content. The experimental data of the water activities were obtained by the static-indirect method. To determine the thermodynamic properties of the tamarind seeds, the Cavalcanti Mata model was used, as it was the model that best fit the experimental data of the desorption isotherms. According to moisture content of the tamarind seeds, with the increase of the energy required to remove the water from the product with the moisture content decrease. The total isosteric desorption heat increases with the moisture content reduction, ranging from 2,618.85 to 2,510.25 kJ kg⁻¹ for the moisture content range of 10.52 to 21.10% bs. vaporization, differential enthalpy and free energy of Gibbs increase the moisture content reduction of tamarind seeds.

KEY WORDS: Equilibrium moisture content, enthalpy, Gibbs free energy.

3.1 Introdução

As sementes de tamarindo apresentam uma região testal, bem definida, são irregulares, retangulares, rugosas, de coloração marrom-escuro brilhante, medindo cerca de 1,5 cm de comprimento e 1,2 cm de largura, e apresentam em ambas as faces um pleurograma (SOUSA et al., 2010). Além da utilização nas indústrias alimentícias e farmacológicas, a semente de tamarindo, assim como outras sementes de frutíferas lenhosas, é o principal meio para a reprodução da maioria dessas espécies (OLIVEIRA et al., 2006), fazendo-se, portanto necessário, estudos que assegurem a viabilidade pós-colheita das sementes desta espécie.

Dentre os processos mais utilizados para a manutenção da qualidade dos produtos vegetais após a colheita, destaca-se a secagem (RESENDE et al., 2008), é uma técnica indispensável para o controle de qualidade dos produtos vegetais (OLIVEIRA et al., 2011). É indispensável o conhecimento deste processo de redução do teor de água, que envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, para se ter uma secagem eficiente, nos níveis técnico e econômico (RESENDE et al., 2011).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas possui a finalidade de compreender as propriedades da água e calcular as demandas energéticas associadas ao calor e transferência de massa em sistemas biológicos (CLADERA-OLIVEIRA et al., 2008). Além disso, o estudo dessas propriedades é fundamental na análise para projeção e no dimensionamento de equipamentos em vários processos de preservação do produto, calcular a energia requerida nesses processos (CORRÊA et al., 2010).

Dentre as propriedades termodinâmicas têm-se o calor latente de vaporização da água do produto, entalpia diferencial, calor isostérico integral de dessorção e energia livre de Gibbs. Essas propriedades termodinâmicas estão sendo bastante estudada na literatura, pela sua importância, para diferentes produtos vegetais como: sementes de milho (*Zea mays* L.) (SMANIOTTO et al., 2012), pinhão-mansão (*Jatropha curcas* L.) (SIQUEIRA et al., 2012), nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) (SOUSA et al., 2015) e frutos do baru (*Dipteryx alata* Vogel) (RESENDE et al., 2017).

Devido à importância das propriedades termodinâmicas nos processos pós-colheita, objetivou-se com este trabalho estudar as propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo em função do teor de água de equilíbrio e da temperatura.

3.2 Material e métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – IF Goiano, localizado no município de Rio Verde, GO, Brasil. Foram utilizadas sementes de tamarindo com teor de água inicial de $21,00 \pm 0,10\%$ base seca (b.s.). Os frutos foram coletados manualmente na região rural do município de Rio Verde - GO, Brasil ($17^{\circ}51'57''\text{S}$; $50^{\circ}50'05''\text{W}$).

Após a limpeza das sementes, foram obtidos diversos teores de água, para isso as sementes foram submetidas a secagem em estufa, com ventilação de ar forçada com temperatura de 45°C e umidade relativa de 20,6%, até atingir os teores de água de 17,27; 15,04; 14,15; 12,40 e $10,62 \pm 0,12\%$ b.s. Sendo esses teores de água conferidos pelo método de estufa a $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas (BRASIL, 2009).

As isotermas de dessorção das sementes de tamarindo foram determinadas utilizando-se o método estático-indireto, sendo a atividade de água (A_w) determinada por meio do equipamento Hygropalm Model Aw1. Foram utilizadas amostras em triplicata para cada teor de água, com aproximadamente 35 g de sementes inseridas no interior do

equipamento. O aparelho foi condicionado em B.O.D. regulada a 10, 20, 30 e 40°C. Após a estabilização da temperatura e atividade de água no equipamento, determinou-se o teor de água das amostras em estufa, após a leitura da atividade de água, seguindo a metodologia de Brasil (2009).

Para obtenção das propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo, utilizou-se o modelo de Cavalcanti Mata (1), pois este apresentou melhor ajuste aos dados experimentais das isotermas de dessorção das sementes de tamarindo, tendo coeficiente de determinação (R^2 decimal) de 0,9961, o erro médio relativo (P %) foi de 1,42, para o erro médio estimativo (SE decimal) o valor foi de 0,232, Qui-quadrado (χ^2 decimal) calculado de 0,0540, AIC e BIC os valores foram de 2,94 e 6,03, respectivamente. A atividade de água estimada foi obtida a partir da manipulação da equação de Cavalcanti Mata (1), gerando a equação 2:

$$X_e = [\ln(1 - a_w) / (-0,005527^{**} \cdot T^{0,12914^{**}})]^{1/1,831766^{**}} \quad (1)$$

$$a_w = 1 - \exp \left[X_e^{1,831766^{**}} \left(-0,005527^{**} \cdot T^{0,12914^{**}} \right) \right] \quad (2)$$

**Significativo a 1% pelo teste de t.

Em que:

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

A_w : atividade de água, decimal;

T: temperatura, °C;

Com referência aos estudos de Clausius-Clapeyron, Brooker et al. (1992) propuseram a seguinte equação para quantificar a pressão parcial do vapor, contida em sistemas porosos:

$$\ln(PV) = \left(\frac{L}{L'} \right) \cdot \ln(P_{vs}) + C \quad (3)$$

Em que:

P_{vs} : pressão de vapor de saturação da água livre, para determinada temperatura de equilíbrio;

P_v : pressão de vapor da água livre, para determinada temperatura de equilíbrio;

L: calor latente de vaporização da água do produto, kJ kg⁻¹;

L' : calor latente de vaporização da água livre, a temperatura de equilíbrio, kJ kg^{-1} ; e

C : constante de integração.

Calculou-se a pressão de vapor de saturação da água livre, P_{vs} , mediante a equação de Thétens:

$$P_{vs} = 0,61078 \cdot 10^{((7,5T)/(273,3+T))} \quad (4)$$

O valor da pressão de vapor, P_v , foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$P_v = a_w \cdot P_{vs} \quad (5)$$

Utilizando-se os dados das isotermas de desorção das sementes de tamarindo, determinou-se o valor da relação L/L' da equação 6, conforme a metodologia descrita por Pereira & Queiroz (1987) para diferentes teores de água de equilíbrio, X_e decimal, sendo ajustada a equação para a entalpia de vaporização da água, apresentada por Rodrigues – Arias (BROOKER et al., 1992), com a inclusão de mais um parâmetro na equação 6, para melhorar as estimativas de L/L' (CORRÊA et al., 1998):

$$\left(\frac{L}{L'} \right) - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot X_e^m) \quad (6)$$

Em que:

a , b , m : parâmetros determinados por regressão.

O calor latente de vaporização da água livre (kJ kg^{-1}) a temperatura de equilíbrio ($^{\circ}\text{C}$), foram calculados utilizando a temperatura média ($^{\circ}\text{C}$) na faixa em estudo, por meio da seguinte equação:

$$L' = 2502,2 - 2,39 \cdot T \quad (7)$$

O calor latente de vaporização da água do produto (kJ kg^{-1}), estimou-se combinando as equações 6 e 7 (CORRÊA et al., 1998), chegando-se à seguinte expressão:

$$L = (2502,2 - 2,39 \cdot T) \cdot [1 + a \cdot \exp(-b \cdot X_e^m)] \quad (8)$$

Para os cálculos da entalpia diferencial, para cada teor de água de equilíbrio, utilizou-se a equação de Clausius-Clapeyron (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976):

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_{abs}^2} \quad (9)$$

Em que:

T_{abs} : temperatura absoluta, K;

Δh_{st} : entalpia diferencial, kJ kg⁻¹;

R: constante universal dos gases para o vapor de água 0,4619 kJ kg⁻¹ K⁻¹.

Integrando a Equação 9, e assumindo que a entalpia diferencial seja independente da temperatura, para cada teor de água de equilíbrio, obteve-se a partir da expressão (WANG & BRENNAN, 1991):

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_{abs}} + C \quad (10)$$

Em que:

C: coeficiente do modelo.

O calor isostérico integral de sorção foi obtido, adicionando aos valores de entalpia diferencial, o valor do calor latente de vaporização da água livre (L'), de acordo com a seguinte equação:

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot \exp(-b \cdot X_e) + c \quad (11)$$

Em que:

Q_{st} : calor isostérico integral de sorção, kJ kg⁻¹;

a, b e c: coeficientes do modelo.

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

$$G = R \cdot T \cdot \ln(a_w) \quad (12)$$

Em que:

G: Energia livre de Gibbs, kJ kg⁻¹.

A energia livre de Gibbs para cada temperatura pode ser descrita pela regressão exponencial, Equação 13, conforme Resende et al. (2017):

$$G = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot X_e) + \delta \quad (13)$$

Em que:

α , β e δ : parâmetros de regressão da equação.

Considerou a significância do parâmetro de regressão pelo teste t, a fim de verificar o grau de ajuste de cada modelo, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), do erro médio relativo (P), sendo o erro médio relativo calculado conforme a seguinte expressão:

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (14)$$

Em que:

Y: valor experimental;

$\hat{Y}$: valor estimado pelo modelo; e

n: número de observações experimentais.

3.3 Resultados e discussão

Na Tabela 1, estão apresentados os valores de atividade de água, estimados pelo modelo de Cavalcanti Mata, para a faixa de teor de água de 10,52 a 21,10% b.s., nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C. Nota-se que a atividade de água aumenta em resposta ao acréscimo dos valores da temperatura e teor de água, mesma tendência observada por Resende et al. (2017) estudando as propriedades termodinâmicas dos frutos do baru (*Dipteryx alata* Vogel) a partir das isotermas de sorção nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C com a faixa de teor de equilíbrio de 4,2 a 29,5 % b.s.

Tabela 1. Valores de atividade de água (decimal) das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) estimados pelo modelo de Cavalcanti Mata em função da temperatura e teor de água de equilíbrio

Xe (%b.s.)	Temperatura °C			
	10	20	30	40
10,52	0,4253	0,4544	0,4719	0,4845
10,74	0,4375	0,4670	0,4848	0,4975
12,39	0,5267	0,5587	0,5777	0,5912
12,49	0,5320	0,5641	0,5831	0,5967
14,15	0,6150	0,6480	0,6672	0,6807
15,04	0,6560	0,6887	0,7076	0,7209
17,27	0,7468	0,7774	0,7946	0,8066
20,94	0,8585	0,8822	0,8950	0,9036
21,10	0,8624	0,8857	0,8983	0,9067

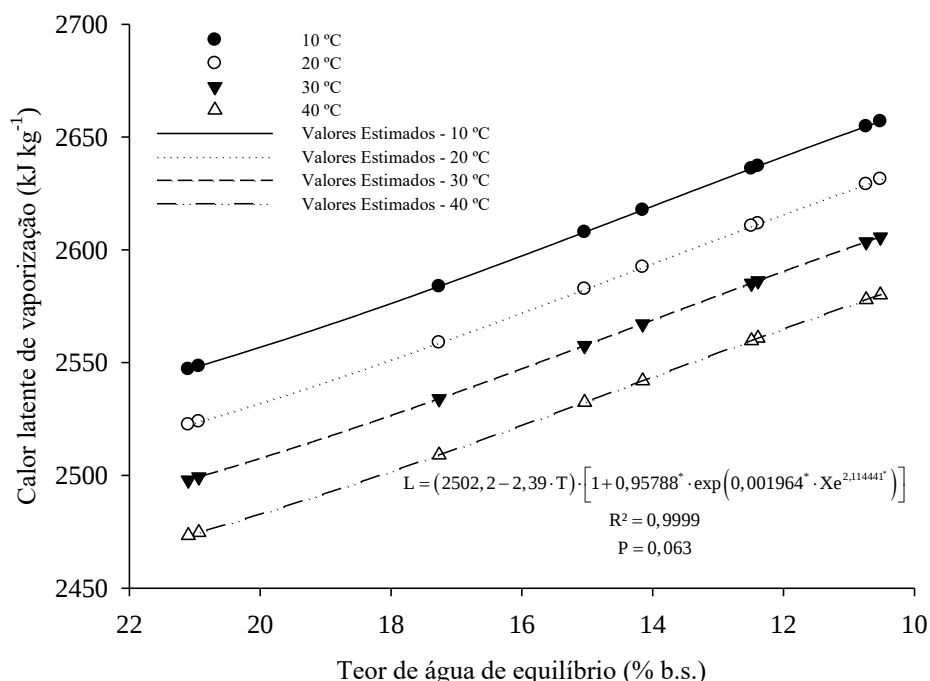
Os valores da atividade de água (Tabela 1) foram utilizados para o cálculo da entalpia diferencial. Na Tabela 2, encontram-se os valores da relação L/L' para os diferentes teores de equilíbrio. Observa-se que os valores da relação L/L' diminuem conforme ocorre o acréscimo do teor de água.

Tabela 2. Valores da relação L/L' para os diferentes teores de água de equilíbrio das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Teor de água (% b.s.)	Relação L/L'	Teor de água (% b.s.)	Relação L/L'
10,52	1,0721	15,04	1,0523
10,74	1,0712	17,27	1,0426
12,39	1,0640	20,94	1,0283
12,49	1,0636	21,10	1,0277
14,15	1,0562		

Nota-se na Tabela 2, que os valores da relação L/L' tendem a se aproximar de 1,0. Essa resposta se deve ao aumento da pressão de vapor conforme ocorre a elevação dos teores de água. Tendência semelhante de resposta da relação L/L' foi observada por Oliveira et al. (2014a) para os diferentes teores de água de equilíbrio das sementes de pinhão-manso.

A equação de regressão linear proposta por Corrêa et al. (1998) pode ser utilizada para estimar o calor latente de vaporização das sementes de tamarindo, a mesma apresenta elevado coeficiente de determinação (R^2), baixo erro médio relativo (P), e parâmetros significativos a 1% pelo teste t. Na Figura 1, estão ilustradas as curvas do calor latente de vaporização da água das sementes de tamarindo nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C, na faixa de teor de água de equilíbrio de 10,52 a 21,10% b.s.



**Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 1. Calor latente de vaporização da água das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) em função do teor de água de equilíbrio para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C.

O calor latente de vaporização da água das sementes de tamarindo variou de 2.656,90 a 2.473,34 kJ kg^{-1} . Observa-se que, com o decréscimo do teor de água de equilíbrio ocorre aumento da energia necessária para evaporação da água das sementes. De acordo com Brooker et al. (1992) o teor de água e a temperatura são os principais fatores que influenciam o valor do calor latente de vaporização da água do produto.

Verifica-se que para um mesmo teor de água, o calor latente de vaporização da água das sementes de tamarindo decresce com o aumento da temperatura, apresentando

uma relação inversamente proporcional, corroborando com resultados obtidos por Silva et al. (2008) e Smaniotto et al. (2012).

O valor do calor latente de vaporização da água das sementes de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens* L.) no trabalho de Silva e Rodovalho (2016), na faixa de teor de água de 4,6 a 21,3 % b.s. e temperaturas de 30, 40 e 50°C, variou de 3.615,01 a 2.455,14 kJ kg⁻¹. Para sementes de pinhão-mansinho o calor latente de vaporização foi de 2.762,92 a 2.495,56 kJ kg⁻¹, na faixa de teor de água de equilíbrio de 5,61 a 13,42 % b.s. nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C (OLIVEIRA et al., 2014a).

Na Figura 2, estão representadas as curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para os valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores do inverso da temperatura absoluta para as sementes de tamarindo. As retas se ajustaram bem aos dados experimentais. Sousa et al. (2015) estudando as propriedades termodinâmicas das sementes de nabo forrageiro observaram comportamento semelhante.

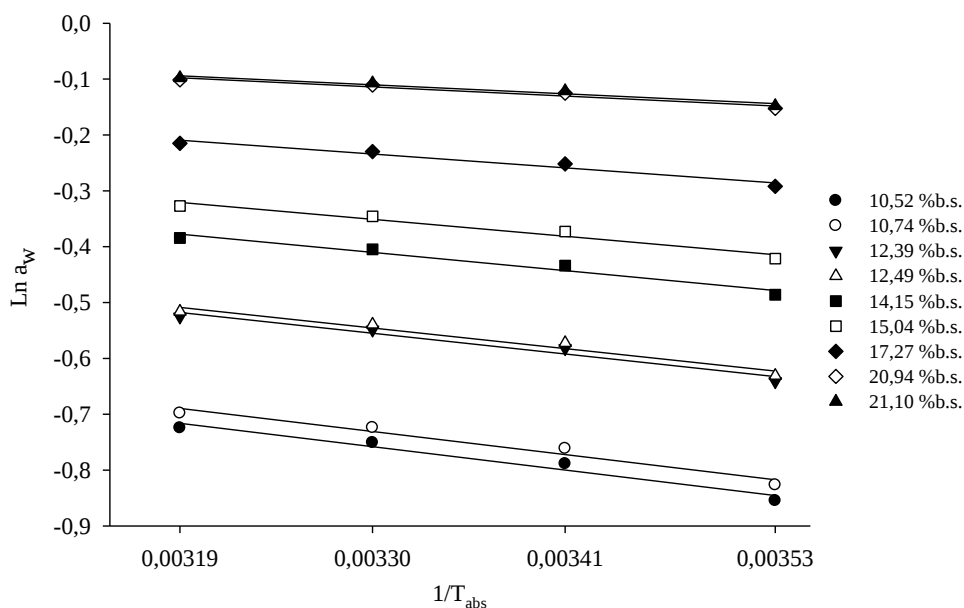


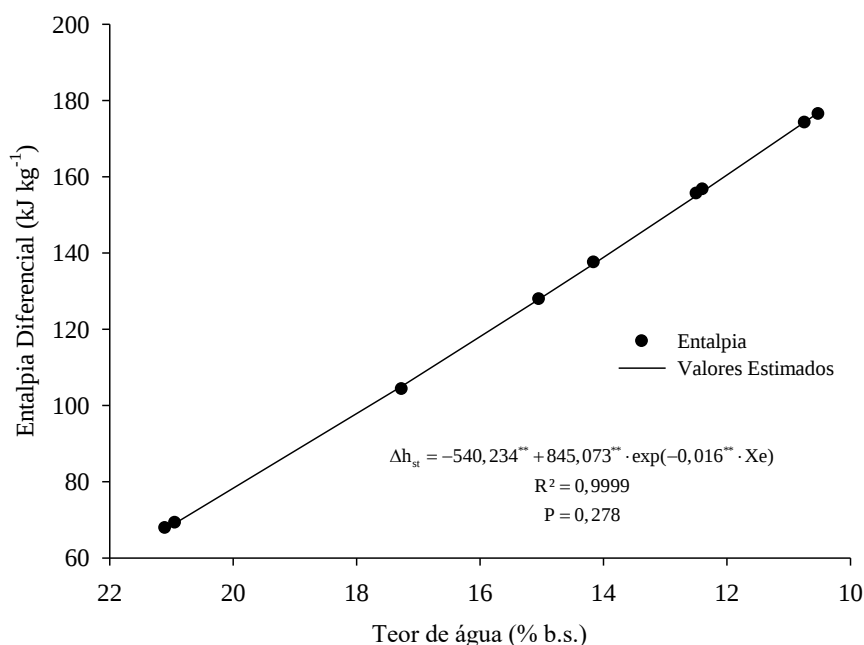
Figura 2. Curvas do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T_{abs}$ para as sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

Na Tabela 3, estão apresentadas as equações que representam as retas do logaritmo neperiano da atividade de água para os valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.).

Tabela 3. Equações lineares do logaritmo neperiano da atividade de água (decimal), para específicos valores de teor de água de equilíbrio (% b.s.), em função de valores de $1/T_{\text{abs}}$, para sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Xe % b.s.	Equações lineares	R ²
10,52	$\text{Ln}(a_w) = -381,92(1/T_{\text{abs}}) + 0,5029$	0,9685 (15)
10,74	$\text{Ln}(a_w) = -377,00(1/T_{\text{abs}}) + 0,5137$	0,9684 (16)
12,39	$\text{Ln}(a_w) = -339,12(1/T_{\text{abs}}) + 0,5646$	0,9673 (17)
12,49	$\text{Ln}(a_w) = -336,76(1/T_{\text{abs}}) + 0,5662$	0,9673 (18)
14,15	$\text{Ln}(a_w) = -297,62(1/T_{\text{abs}}) + 0,5723$	0,9660 (19)
15,04	$\text{Ln}(a_w) = -276,77(1/T_{\text{abs}}) + 0,5626$	0,9652 (20)
17,27	$\text{Ln}(a_w) = -225,65(1/T_{\text{abs}}) + 0,5108$	0,9630 (21)
20,94	$\text{Ln}(a_w) = -149,79(1/T_{\text{abs}}) + 0,3805$	0,9582 (22)
21,10	$\text{Ln}(a_w) = -146,79(1/T_{\text{abs}}) + 0,3744$	0,9579 (23)

Na Figura 3, estão representados os valores experimentais e estimados para a entalpia diferencial (Δh_{st}), em função dos diferentes teores de água de equilíbrio (% b.s.) das sementes de tamarindo. A equação apresentou elevado coeficiente de determinação (R^2), baixo erro médio relativo (P), todos os parâmetros das equações foram significativos a 1% de significância pelo teste t, evidenciando a adequação das equações aos dados experimentais.

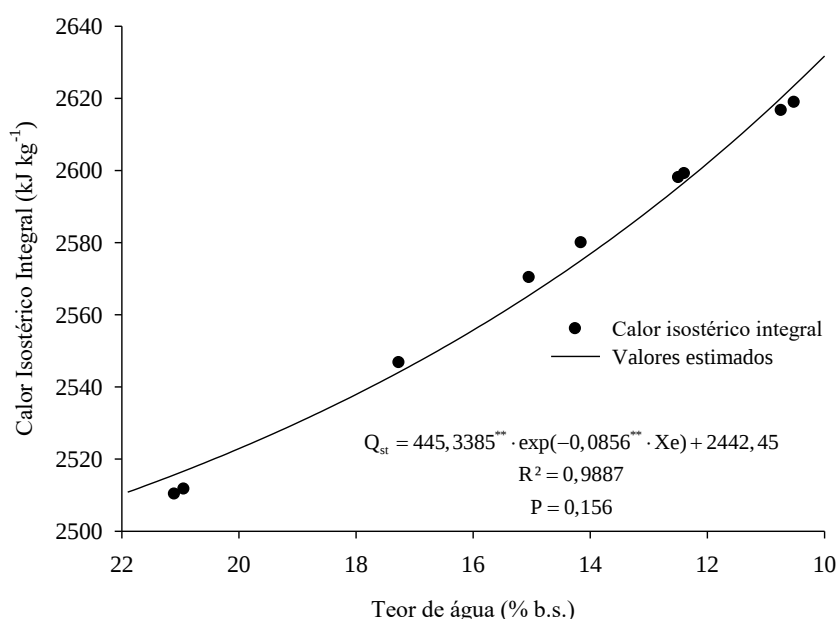


**Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 3. Valores observados e estimados de entalpia diferencial (Δh_{st}) de dessorção das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

A entalpia diferencial aumentou com a redução do teor de água das sementes de tamarindo, Figura 3, corroborando com os resultados obtidos para sementes de cacau (*Theobroma cacao*) (OLIVEIRA et al., 2011), milho cultivar AG 7088 (OLIVEIRA et al., 2013), e sementes de tucumã-de-Goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.) (OLIVEIRA et al., 2014b). Além disso, verifica-se que os valores de entalpia diferencial variou de 176,40 a 67,80 kJ kg⁻¹, para a faixa de teor de água de 10,52 a 21,10% b.s. A variação dos valores de entalpia fornece uma medida da variação de energia necessária para remover a água, quando há interação das moléculas de água com os constituintes do produto, durante os processos de sorção (McMINN et al., 2005).

Os valores do calor isostérico integral de dessorção em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), para as sementes de tamarindo foram calculados conforme a equação 11, presente na Figura 4, a equação de ajuste do Q_{st} apresentou elevado coeficiente de determinação (R^2), baixo valor para o erro médio relativo (R), e parâmetros significativos a 1% pelo teste t. Podendo ser utilizada para estimar os valores do calor isostérico integral de dessorção das sementes de tamarindo.



**Significativo a 1% pelo teste de t.

Figura 4. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção, estimados em função do teor de água de equilíbrio das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

A partir da análise da Figura 4, é possível verificar que à medida que o teor de água do produto diminui, mais energia deve ser fornecida para a remoção de água, corroborando com resultados obtidos por Chaves et al. (2015), que estudaram o calor

isostérico integral de dessorção das sementes de pinhão-mansão na faixa de teor de água de 5,6 a 13,4% b.s., obtendo a variação de 3.035,61 a 2.631,89 kJ kg⁻¹.

Observa-se que a redução do teor de água proporcionou o aumento da energia necessária para a remoção de água do produto (Figura 4), resultados semelhantes foram obtidos para diferentes produtos vegetais: sementes de caju-árvore-do-cerrado (*Anacardium othonianum* Rizz) (CAETANO et al., 2012), sementes de uva (*Vitis* sp) (MAJD et al., 2013), amêndoas de baru (*Dypterix alata* Vog.) (FURTADO et al., 2014), aquênios de cajuzinho-do-cerrado (*Anarcadium humile* St. Hil.) (BARBOSA et al., 2016), diásporos de pequi (*Caryocar brasiliense*, CAMB.) (SOUSA et al. 2016).

Os valores de calor isostérico integral de dessorção para as sementes de tamarindo na faixa do teor de água de equilíbrio 10,52 a 21,10% b.s., variaram de 2.618,85 a 2.510,25 kJ kg⁻¹. Para as sementes de boca-boia (*Buchenavia capitata* (Vahl) Eichler) os valores para o calor isostérico integral de dessorção variaram de 2.667,93 a 2.819,56 kJ kg⁻¹, para a faixa de teor de água de equilíbrio de 13,31 a 7,21% b.s (COSTA et al., 2015).

À medida que o teor de água de equilíbrio diminui, a capacidade de retenção de água do produto começa a se elevar, por decorrência do aumento na concentração dos constituintes químicos do produto, como gorduras, proteínas e sais (HUBINGER et al., 2009). Baixos teores de água indicam proximidade com a camada monomolecular estando estas camadas fortemente ligadas a matéria seca, requerendo maior taxa de energia para remoção da água na forma de vapor (AL-MUHTASEB et al., 2004).

A energia livre de Gibbs aumenta com o decréscimo do teor de água e temperatura, sendo positiva para todas as condições estudadas (Tabela 4). Observa-se que os valores dessa magnitude possuem tendência a se estabilizar em teores de água de equilíbrio mais elevados, comportamento similares foram notados por Goneli et al. (2010), Resende et al. (2017), e Silva et al. (2016).

Na Tabela 4, estão apresentados os valores da energia livre de Gibbs em função dos teores de água para cada temperatura do estudo da dessorção das sementes de tamarindo.

Tabela 4. Valores da energia livre de Gibbs (kJ kg^{-1}) em função do teor de água das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Teor de água (% b.s.)	Temperatura (°C)			
	10	20	30	40
10,52	111,81	106,81	105,17	104,82
10,74	108,11	103,09	101,39	100,98
12,39	83,85	78,83	76,84	76,01
12,49	82,55	77,53	75,53	74,69
14,15	63,57	58,76	56,67	55,63
15,04	55,15	50,51	48,43	47,34
17,27	38,18	34,10	32,19	31,09
20,94	19,95	16,97	15,54	14,67
21,10	19,36	16,43	15,02	14,16

Os valores positivos observados para a energia livre de Gibbs das sementes de tamarindo são esperados, pois o processo de dessorção é um processo não espontâneo, característicos de reação exógena, ou seja, aquela que necessita de um agente fornecendo energia ao ambiente, Goneli et al. (2016) observaram valores positivos para a energia livre de Gibbs das sementes de mamona (*Riccinus communis* L.).

Na Tabela 5, estão apresentadas as equações de regressão exponencial da energia livre de Gibbs, para as sementes de tamarindo.

Tabela 5. Equações da energia livre de Gibbs das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) para as diversas temperaturas

Temp. (°C)	Equação	R ² (decimal)	P (%)
10	$G = 539,7360^{**} \cdot \exp(-0,1445^{**} \cdot X_e) - 6,2564^{**}$	0,9999	0,069 (24)
20	$G = 562,4996^{**} \cdot \exp(-0,1527^{**} \cdot X_e) - 6,0434^{**}$	0,9999	0,126 (25)
30	$G = 585,0464^{**} \cdot \exp(-0,1579^{**} \cdot X_e) - 5,9386^{**}$	0,9999	0,168 (26)
40	$G = 607,3941^{**} \cdot \exp(-0,1618^{**} \cdot X_e) - 5,8896^{**}$	0,9999	0,202 (27)

**Significativo a 1% pelo teste de t.

As equações descritas por Resende et al. (2017) podem ser utilizadas para determinar a energia de livre de Gibbs para as temperaturas estudadas, pois apresentaram elevado coeficiente de determinação (R^2), baixo erro médio relativo (P), além de todos os parâmetros se apresentarem significativos a 1% pelo teste t. Observa-se na Tabela 5, que os valores dos parâmetros α e δ aumentaram com a elevação da temperatura, enquanto o parâmetro β demonstrou efeito contrário.

3.4 Conclusões

As propriedades termodinâmicas são influenciadas pelo teor de água das sementes de tamarindo, ocorrendo o aumento da energia necessária para a retirada da água do produto com o decréscimo do teor de água.

O calor isostérico integral de dessorção aumenta com a redução do teor de água, variando de 2.618,85 a 2.510,25 kJ kg⁻¹ para a faixa de teor de água de 10,52 a 21,10% b.s.

O calor latente de vaporização, a entalpia diferencial e a energia livre de Gibbs aumentam a redução do teor de água das sementes de tamarindo.

3.5 Referências bibliográficas

- 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.
- BARBOSA, K. F.; SALES, J. F.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; ZUCHI, J.; SOUSA, K. A. Desorption isotherms and isosteric heat of 'cajuzinho-do-cerrado' achenes. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 5, p.481-486, 2016.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mapa/ACS 2009. 398p.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. **Westport: The AVI Publishing Company**, 1992. 450p.
- CAETANO, G. S.; SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; SALES, J. F.; COSTA, L. M.; Higroscopicidade de sementes de caju-de-árvore-do-cerrado. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 4, p. 437-445, 2012.

- CLADERA-OLIVEIRA, F.; PETTERMANN, A. C.; NOREÑA, C. P. Z.; WADA, K.; MARCZAK, L. D. F. Thermodynamic properties of moisture desorption of raw pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 900-907, 2008.
- CHAVES, T. H.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SMANIOTTO, T. A. S.; SOUSA, K. A. Isotermas e calor isostérico das sementes de pinhão-mansão. **Engenharia na Agricultura**, v. 23, n. 1, p. 9-18, 2015.
- CORRÊA, P. C.; CHRIST, D.; MARTINS, J. H.; MANTOVANI, B. H. M. Curvas de dessorção e calor latente de vaporização para as sementes de milho pipoca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2, n. 1, p. 7-11, 1998.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOUSA, K. A.; Isotermas e calor isostérico de sementes de *Buchenavia capitata* (Vahl) Eichler. **Revista Ciência Agronômica**, v. 46, n. 3, p. 516-523, 2015.
- FURTADO, G. F.; SILVA, F. S.; PORTO, A. G.; SANTOS, P. Dessorção e calor isostérico de amêndoas de baru. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 8, n. 2, p. 1416-1427, 2014.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaciono f the ASAE**, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; OLIVEIRA, A. P. L. R.; ORLANDO, R. C. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 2: Thermodynamic properties. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 8, p. 757-762, 2016.
- HUBINGER, M. D.; VIVANCO-PEZANTES, D.; KUROZAWA, L. E.; SOBRAL, P. J. A. Isotermas de dessorção de filé de bonito (*Sarda sarda*) desidratado osmoticamente e defumado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 305-311, 2009.
- IGLESIAS, H.; CHIIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11, n. 2, p. 109-116, 1976.

- MAJD, K. M.; KARPVARFARD, S. H.; FARAHNAKY, A.; JAFARPOUR, K. Thermodynamic of water sorption of grape seed: temperature effect of sorption isotherms and thermodynamic characteristics. **Food Biophysics**, v. 8, n. 1, p.1-11, 2013.
- 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, n. 5, p. 505-510, 2005.
- PEREIRA, I. A. M.; QUEIROZ, D. M. **Higroscopia**, Viçosa, MG: Centreinar, 1987, 28p.
- OLIVEIRA, A. K. M.; SCHLEDER, E. D.; FAVERO, S. Caracterização morfológica, viabilidade e vigor de sementes de *Tabebuia aurea* (Silva Manso) Benth. & Hook. f. ex. S. Moore. **Revista Árvore**, v. 30, n. 1, p. 25-32, 2006.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; SANTOS, E. 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 & Technology**, v. 46, n. 10, p. 2077-2084, 2011.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. S.; SOUSA, K. A.; CAMPOS, R. C. Propriedades termodinâmicas de grãos de milho para diferentes teores de água de equilíbrio. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 43, n. 1, p. 50-56, 2013.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; SOUSA, K. A.; SMANIOTTO, T. A. S. Propriedades termodinâmicas das sementes de pinhão manso. **Bioscience Journal**, v. 30, suplemento 1, p. 147-157, 2014a.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; SOUZA, K. A.; SMANIOTTO, T. A. S. Propriedades termodinâmicas de sementes de tucumã-de-goiás (*Astrocaryum huaimi* Mart.). **Revista Caatinga**, v. 27, n. 3, p. 53-62, 2014b.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P. C.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 17-26, 2008.
- RESENDE, O., ULLMANN, R., SIQUEIRA, V. C., CHAVES, T. H., FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 6, p. 1123-1135, 2011.
- RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M.; FERREIRA JUNIOR, W. N. Thermodynamic properties of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 4, p. 739-749, 2017.

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; PRECKER, J. W.; SILVA, D. D. P. S. Influência da temperatura do ar de secagem no calor latente de vaporização de água em feijão macassar (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.), variedade sempre-verde. **Engenharia Agrícola**, v. 28, n. 2, p. 315-324, 2008.

SILVA, H. W.; RODOVALHO, R. S. Adsorption isotherms and vaporization latent heat of malagueta pepper seeds. **Científica**, v. 44, n. 1, p. 5-13, 2016.

SILVA, H. W.; COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOARES, R. S.; VALE, L. S. R. Thermodynamic properties of pepper seeds – variety ‘Cabacinha’. **Científica**, v. 44, n. 1, p. 14-22, 2016.

SOUSA, D. M. M.; BRUNO, R. L. A.; DORNELAS, C. S. M.; ALVES, E. U.; ANDRADE, A. P.; NASCIMENTO, L. C. Caracterização morfológica de frutos e sementes e desenvolvimento pós-seminal de *Tamarindus indica* L. - Leguminosae: caesalpinioideae. **Revista Árvore**, v. 34, n. 6, p. 1009-1015, 2010.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; GONELI, A. L. D.; SMANIOTTO, T. A. S.; OLIVEIRA, D. E. C. Thermodynamic properties of water desorption of forage turnip seeds. **Acta Scientiarum**, v. 37, n. 1, p. 11-19, 2015.

SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CARVALHO, B. S. Determination of desorption isotherms, latent heat and isosteric heat of pequi diaspore. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 5, p. 493-498, 2016.

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

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 4, p. 269-287, 1991.

CAPÍTULO III. CINÉTICA DE SECAGEM DAS SEMENTES DE TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.)

Resumo: No presente trabalho, objetivou-se ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), determinar o coeficiente de difusão efetivo, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas para o processo, durante a secagem em diversas temperaturas. O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde. As sementes com teor de água inicial de $18 \pm 0,25$ (% base seca) foram secas em estufa com ventilação de ar forçada, nas temperaturas controladas de 45; 60; 75 e 90°C, em quatro repetições. Aos dados experimentais foram ajustados modelos matemáticos utilizados para descrição do fenômeno. Os modelos de Aproximação da Difusão, Dois Termos, Midilli e Thompson representam satisfatoriamente a cinética de secagem das sementes de tamarindo. O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem, sendo descrito pela equação de Arrhenius, com energia de ativação de 35,16 kJ mol⁻¹. A entalpia e entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta com o incremento da temperatura de secagem.

PALAVRAS-CHAVE: Dois Termos, Midilli, propriedades termodinâmicas.

CHAPTER III. DRYING KINETICS OF TAMARIND SEEDS (*Tamarindus indica* L.)

Abstract: In the present work, the objective of this study was to adjust different mathematical models to the experimental data of tamarind (*Tamarindus indica* L.) drying, to determine the effective diffusion coefficient, activation energy and thermodynamic properties for the process during drying in several temperatures. The experiment was carried out at the Post-Harvest Vegetable Products Laboratory of the Instituto Federal Goiano (Goiano Federal Institute) – Rio Verde Campus. Seeds with initial moisture content of 18 ± 0.25 (% dry basis) were oven dried with forced air ventilation, at controlled temperatures of 45, 60, 75 and 90 ° C in four replicates. To the experimental data were adjusted mathematical models used to describe the phenomenon. The Diffusion Approximation, Two Terms, Midilli and Thompson models satisfactorily represent the drying kinetics of tamarind seeds. The effective diffusion coefficient increases with the increase of drying air temperature, being described by the Arrhenius equation, with activation energy of 35.16 kJ mol⁻¹. The enthalpy and entropy decreases, while the Gibbs free energy increases with increasing drying temperature.

KEY WORDS: Mathematical modeling, thermodynamic properties, activation energy.

2.1 Introdução

A semente de tamarindo é um resíduo agroindustrial na indústria de alimentos, que possui propriedades que a fazem ser utilizada como subproduto na indústria de alimentos e/ou farmacológica. A constituição da semente varia de 20 a 30% de tegumento e 70 a 75% de endosperma (SHANKARACHARYA, 1998). Para melhor aproveitamento da polpa, os frutos são colhidos com alto teor de água e, conseqüentemente as sementes também, correspondendo a um risco na viabilidade pós-colheita desse subproduto.

A secagem dos produtos vegetais é o processo mais utilizado para assegurar sua qualidade e estabilidade, a redução do teor de água do material reduz a atividade de água e conseqüentemente diminui a atividade biológica e as alterações químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (RESENDE et al., 2008). A cinética de secagem é o

fenômeno que ilustra a redução do teor de água, que envolve, simultaneamente, a transferência de energia na forma de calor e de massa (BROOKER et al., 1992).

A secagem envolve a difusão da água presente, em camada delgada do produto, submetida a determinadas temperaturas do ar e a umidade relativa do ar de secagem (BARROZO et al., 2004). O coeficiente de difusão efetivo é uma variável da equação de difusão líquida que descreve a velocidade da saída de água do produto (RESENDE et al., 2011), descrevendo, por meio de valores, a intensidade do transporte da água (GONELI et al., 2007). Quanto menor a energia de ativação maior será a difusividade da água no produto (RESENDE et al., 2011).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas tem sido importante como fonte de informação para cálculo da energia requerida no processo de secagem (CORRÊA et al., 2010). As mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia, que ocorre entre a interação das moléculas de água com os constituintes do produto. A entropia está relacionada com o arranjo espacial da relação água-matéria seca (JIDEANI & MPOTOKWANA, 2009). Enquanto, a energia livre de Gibbs representa a afinidade do produto pela água, por ser a energia requerida para a transferência das moléculas de água em estado de vapor para o ar ou produto (CORRÊA et al., 2010).

Conhecendo-se a importância da secagem para manter a conservação dos produtos, objetivou-se ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais da secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), determinar o coeficiente de difusão efetivo, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas para o processo, durante a secagem em diversas temperaturas.

2.2 Material e métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde. Os frutos de tamarindo foram coletados na zona rural do município de Rio Verde (17°51'57''S; 50°50'05''W) e as sementes foram separadas da polpa e homogeneizadas. O teor de água inicial das sementes foi determinado conforme Brasil (2009), a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 24 horas.

As sementes com teor de água inicial de $18 \pm 0,25$ (% base seca) foram dispostas homogeneamente sobre a superfície de bandeja circular de aço inox (diâmetro de 15 cm) sem perfuração, em camada de 2 cm de espessura. As bandejas foram colocadas dentro da estufa com ventilação de ar forçada, nas temperaturas controladas de 45, 60, 75 e 90°C .

– que promoveram as umidades relativas de 17,43; 8,40; 4,34 e 2,39%, respectivamente, em quatro repetições contendo 150 gramas de sementes. As bandejas foram pesadas periodicamente em balanças semianalíticas, com resolução de 0,01 g, realizou-se a secagem até o teor de água de equilíbrio. A temperatura e a umidade relativa ambiente foram monitoradas por meio de um data logger, sendo a umidade relativa no interior da estufa obtida por meio dos princípios básicos de psicrometria, com o auxílio do programa computacional GRAPSI.

Para determinar o teor de água de equilíbrio das sementes de tamarindo foram colocadas aproximadamente quinze gramas de sementes, em cápsulas de alumínio em três repetições. As amostras foram colocadas em estufa nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C, e foram monitoradas em intervalos de 24 horas até que a massa do produto permanecesse invariável durante três pesagens consecutivas. Os teores de água de equilíbrio das sementes de tamarindo para as temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C foram de 6,6; 3,3; 1,9; 0,8% b.s., respectivamente.

Após o processo de secagem, foram obtidas as curvas de secagem a partir dos dados experimentais coletados relacionando a razão de teor de água no decorrer do tempo de secagem. Utilizou-se os valores de razão de teor de água de até $0,4 \pm 0,06$, para obtenção da cinética de secagem das sementes de tamarindo. Para a determinação das razões de teor de água durante a secagem, utilizou-se a expressão:

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (1)$$

Em que:

RX - razão de teor de água, adimensional;

X - teor de água do produto (decimal b.s.);

X_i - teor de água inicial do produto (decimal b.s.); e,

X_e - teor de água de equilíbrio do produto (decimal b.s.).

Aos dados experimentais de razão de teor de água, durante a secagem das sementes de tamarindo, foram ajustados dez modelos matemáticos (Tabela 1) frequentemente utilizados para representação do fenômeno de secagem de produtos vegetais (CORRÊA et al., 2010; MARTINS et al., 2015; RESENDE et al., 2018; BOTELHO et al., 2017).

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para prever a secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Designação do Modelo	Modelo	
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	Aproximação da Difusão	(2)
$RX = a \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$	Dois Termos	(3)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1+a) \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$	Exponencial de Dois Termos	(4)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	Henderson e Pabis	(5)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	Logarítmico	(6)
$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	Midilli	(7)
$RX = \exp(-k \cdot t)$	Newton	(8)
$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	Page	(9)
$RX = \exp\left(\left(-a - (a^2 + 4 \cdot b \cdot t)^{0,5}\right) / 2 \cdot b\right)$	Thompson	(10)
$RX = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	Wang e Singh	(11)

Em que:

t - tempo de secagem, h;

k, k₀, k₁ - constantes de secagem; e

a, b, c, n - coeficientes dos modelos.

Os modelos matemáticos foram ajustados, a partir de análise de regressão não linear pelo método Gauss Newton. A significância dos parâmetros dos modelos foi avaliada pelo teste t adotando o nível de 1% de significância. Foram verificados o grau de ajuste de cada modelo de acordo com as magnitudes do coeficiente de determinação (R²), do erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), e o teste de Qui-quadrado (χ²) ao nível de significância de 0,01% e o intervalo de confiança a 99% (P < 0,01). O erro médio estimado e relativo, bem como o teste de Qui-quadrado para cada um dos modelos, foram calculados conforme as seguintes expressões, respectivamente:

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (14)$$

Em que:

Y: valor experimental;

$\hat{Y}$: valor estimado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e,

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos o número de parâmetros do modelo).

O critério de Akaike (AIC) e o critério de informação de bayesiano de Schwarz (BIC) foram utilizados como critérios secundários na escolha do melhor modelo matemático para predizer o fenômeno. O AIC permite utilizar o princípio da parcimônia na escolha do melhor modelo, ou seja, de acordo com este critério nem sempre o modelo mais parametrizado é melhor (BURNHAM & ANDERSON, 2004).

O AIC é usado para comparar modelos não aninhados ou quando estão sendo comparados três ou mais modelos. Menores valores de AIC refletem o melhor ajuste (AKAIKE, 1974). Sua expressão é dada por:

$$AIC = -2\log like + 2p \quad (15)$$

Em que:

p é o número de parâmetros; e,

loglike o valor do logaritmo da função de verossimilhança considerando as estimativas dos parâmetros.

O BIC também considera o grau de parametrização do modelo, e da mesma forma, quanto menor for o valor de BIC (SCHWARZ, 1978), melhor será o ajuste do modelo. É um critério assintótico, cuja adequação está fortemente relacionada com a magnitude do tamanho de amostra. Em relação a penalização aplicada na quantidade de parâmetros, esta será mais rigorosa que o AIC para amostras pequenas. Sua expressão é dada por:

$$BIC = -2\log like + p \cdot \ln(n) \quad (16)$$

A difusividade efetiva foi determinada utilizando o modelo da difusão líquida para a forma geométrica cilíndrica, com aproximação de oito termos (Equação 17), ajustou-se aos dados experimentais de secagem das sementes de tamarindo, conforme seguinte expressão.

$$RX = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_{\alpha}^2} \exp \left[-\frac{\lambda_{\alpha}^2 \cdot D \cdot t}{r} \right] \quad (17)$$

Em que:

D: coeficiente de difusão efetivo, $m^2 s^{-1}$;

α : número de termos;

λ_{α} : raízes da equação de Bessel de ordem zero;

r: rario equivalente, m; e,

t: tempo de secagem, h.

O raio da esfera equivalente foi calculado pela seguinte expressão:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_s}{4 \cdot \pi}} \quad (18)$$

O volume de cada semente (V_s , m^3) foi obtido pela medição dos três eixos ortogonais (comprimento, largura e espessura), em quinze unidades, no início e no final da secagem, com auxílio de um paquímetro digital, com resolução de 0,01 mm, de acordo com a seguinte expressão:

$$V_s = \frac{\pi \cdot A \cdot B \cdot C}{6} \quad (19)$$

Em que:

A: comprimento, m;

B: largura, m;

C: espessura, m;

A relação do coeficiente de difusão com a temperatura do ar de secagem foi analisada pela equação de Arrhenius, conforme seguinte expressão.

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{abs}} \right) \quad (20)$$

Em que:

D_0 - fator pré-exponencial, $m^2 s^{-1}$;

E_a - energia de ativação, kJ mol^{-1} ;

R - constante universal dos gases ($8,134 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T_{abs} - temperatura absoluta, K^{-1} .

Os coeficientes da expressão de Arrhenius foram linearizados com a aplicação do logaritmo, conforme descrita:

$$\text{Ln}D = \text{Ln}D_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{abs}}} \quad (21)$$

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem das sementes de tamarindo foram obtidas pelo método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009):

$$H = E_a - R \cdot T_{\text{abs}} \quad (22)$$

$$S = R \cdot \left(\ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} \right) - \ln T_{\text{abs}} \quad (23)$$

$$G = H - T_{\text{abs}} \cdot S \quad (24)$$

Em que:

H : entalpia, J mol^{-1} ;

S : entropia, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

G : energia livre de Gibbs, J mol^{-1} ;

K_B : constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$;

h_p : constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$.

2.3 Resultados e discussão

Na Figura 1, estão representadas as curvas da secagem das sementes de tamarindo para as diferentes temperaturas em função da razão do teor de água. Nota-se que o tempo necessário para ocorrer a secagem para um mesmo valor de razão de teor de água aumenta, conforme ocorre um decréscimo na temperatura de secagem

Verifica-se que com o aumento da temperatura de secagem maiores são os valores das taxas de secagem das sementes de tamarindo. Resultados semelhantes são encontrados na literatura para a secagem de grãos de milho (*Zea mays* L.) (OLIVEIRA et al., 2012) e grãos de quinoa (*Chenopodium quinoa* W.) (MOSCON et al., 2017).

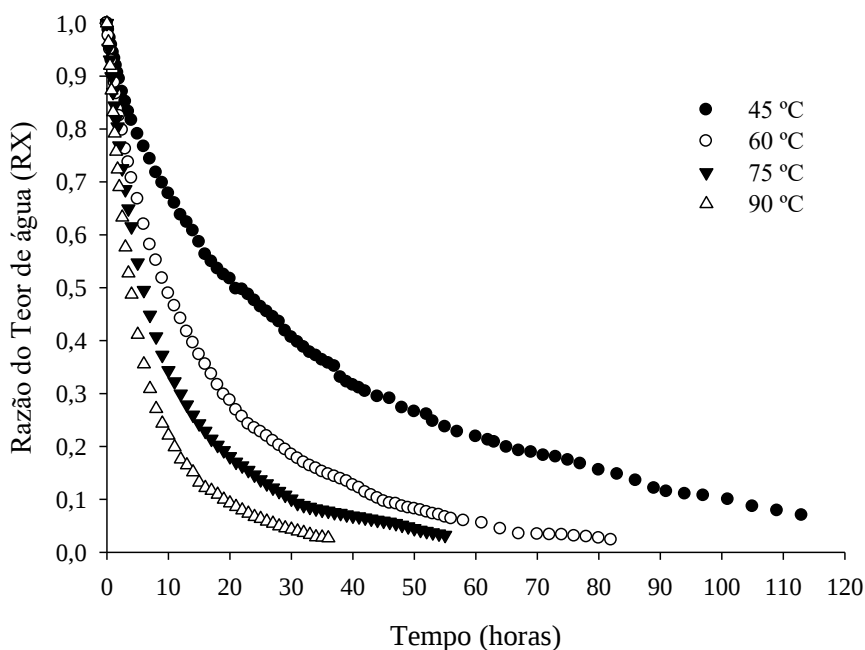


Figura 1. Razão do teor de água das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) ao longo do tempo de secagem nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C.

Em relação ao coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 2), o modelo de Wang e Singh (11) apresentou menores valores para todas as temperaturas em estudo, quando comparado aos demais. Os modelos de Aproximação da Difusão (2), Dois Termos (3), Exponencial de Dois Termos (4), Logarítmico (6), Midilli (7), Page (9) e Thompson (10) apresentaram valores de coeficiente de determinação (R^2) superiores a 99% em todas condições de secagem. No entanto, este parâmetro não deve ser o único a ser utilizado para a seleção de modelos matemáticos (MADAMBA et al., 1996), pois isoladamente não é um bom índice para selecionar modelos não lineares por utilizar média de valores negativos e positivos que podem deixar os valores dos ajustes mais discrepantes.

Tabela 2. Coeficientes de determinação (R^2 , decimal) e valores para o teste de Qui-quadrado (χ^2 , decimal $\times 10^{-4}$) calculados de acordo com os modelos ajustados para a secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C

Modelo	45 °C		60 °C		75 °C		90 °C	
	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2	χ^2	R^2
2	0,68	0,9991	0,30	0,9997	0,20	0,9998	0,20	99,98
3	0,59	0,9992	0,26	0,9997	0,17	0,9998	0,11	99,99
4	3,62	0,9952	1,74	0,9980	4,86	0,9945	2,99	99,70
5	9,52	0,9874	7,27	0,9917	12,32	0,9860	10,56	98,94
6	3,55	0,9954	3,21	0,9964	2,97	0,9967	2,59	99,75
7	0,35	0,9995	0,22	0,9998	0,78	0,9991	1,38	99,87
8	20,40	0,9726	13,92	0,9839	18,94	0,9782	12,94	98,67
9	0,40	0,9995	0,36	0,9996	42,17	0,9975	3,38	99,66
10	1,51	0,9980	0,61	0,9993	0,28	9998	0,82	99,92
11	50,90	0,9325	104,40	0,8809	116,55	86,80	129,48	87,01

Menores valores para Qui-quadrado (χ^2) proporcionam melhores ajustes do modelo aos dados experimentais (GÜNHAN et al., 2005). A variação deste parâmetro para os dados experimentais obtidos foram de 0,11 a 129,48 $\times 10^{-4}$ (Tabela 2), apresentando-se menores que o valor tabulado (53,54). Os modelos de Aproximação da Difusão (2), Dois Termos (3), Midilli (7), Page (9) e Thompson (10), apresentam para todos tratamentos de secagem, os menores valores para Qui-quadrado (χ^2), em relação aos demais ajustados.

O erro médio relativo considera o desvio dos valores experimentais em relação aos dados estimados pelo modelo matemático. Logo o aumento dos valores de P indicam maiores diferenças entre valores observados e estimados (KASHANINEJAD et al., 2007). Mohapatra & Rao (2005) relatam que valores acima de 10% para o erro médio relativo (P) tornam o modelo inadequado para a descrição do processo de secagem. Portanto, os modelos de Exponencial de Dois Termos (4), Henderson e Pabis (5),

Logarítmico (6), Newton (8), Page (9), e, Wang e Singh (11) foram descartados para representar a cinética de secagem nas condições estudadas, por não apresentarem valores satisfatórios ao parâmetro analisado (Tabela 3). Para a temperatura de 45°C somente os modelos de Henderson e Pabis (5) e Wang e Singh (11) apresentaram valores de erro médio relativo (P) superior ao limite de 10%.

Assim, os modelos de Aproximação da Difusão (2), Dois Termos (3), Midilli (7) e Thompson (10) obtiveram para todas condições de secagem o valor do erro médio relativo abaixo de 10%. Observa-se ainda na Tabela 3, que o modelo de Midilli (7) apresentou menores valores ao parâmetro nas condições de secagem de 45 e 60°C, enquanto para as temperaturas superiores, 75 e 90°C, o modelo de Dois Termos (3) demonstrou os menores valores em relação aos outros modelos.

Tabela 3. Erro médio relativo (P, %) e erro médio estimado (SE, decimal $\times 10^{-4}$) para os modelos ajustados, durante a secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C

Modelo	45 °C		60 °C		75 °C		90 °C	
	P	SE	P	SE	P	SE	P	SE
2	2,25	0,60	2,88	0,25	3,05	0,16	2,74	0,13
3	2,06	0,52	2,49	0,22	2,89	0,13	2,13	0,07
4	5,76	3,20	10,44	1,50	21,32	3,83	19,58	1,96
5	84,10	0,95	18,55	6,26	29,62	9,70	69,26	6,93
6	5,69	3,11	13,51	2,74	12,16	2,32	16,79	1,68
7	1,84	0,31	2,38	0,19	5,47	0,61	9,16	0,88
8	2,40	18,20	25,09	12,06	36,97	15,03	36,16	8,58
9	1,99	0,35	2,68	0,31	10,33	1,71	14,87	2,22
10	3,62	1,33	6,81	0,53	3,26	0,22	5,22	0,54
11	21,91	44,93	73,69	89,80	74,61	91,77	90,51	84,90

Os modelos de Henderson e Pabis (5), e, Wang e Singh (11) apresentaram os maiores valores para o erro médio estimado (SE) (Tabela 3), enquanto os modelos de

Aproximação da Difusão (2), Dois Termos (3), Midilli (7) e Thompson (10) obtiveram menores valores. Draper & Smith (1981), discutem que a capacidade de um modelo matemático prever o fenômeno físico, neste caso a secagem, é inversamente proporcional ao valor do erro médio estimado (SE).

A partir da necessidade de aplicação de novos parâmetros para a escolha do melhor modelo para descrever a cinética de secagem das sementes de tamarindo, optou-se neste trabalho por utilizar os parâmetros de AIC e BIC, conforme Gomes et al. (2018) utilizaram em seu trabalho de secagem da massa triturada de jambu (*Acmella oleracea*). De acordo com o estudo deste trabalho, os autores discutiram que a escolha do melhor modelo se sucede para o modelo que apresenta menores valores para estes parâmetros.

A indicação do melhor modelo pode ser mais precisa a partir da aplicação dos parâmetros de AIC e BIC, pois estes critérios consideram outros fatores como a análise do grau de parametrização dos modelos comparados (SILVEIRA, 2010). Obteve-se todos os valores de AIC e BIC nas condições de secagem estudadas, para todos modelos ajustados, conforme resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores dos critérios de informação de Akaike (AIC) e critérios de informação bayesiano de Schwarz (BIC), para os modelos ajustados para prever a cinética de secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Modelo	45°C		60°C		75°C		90°C	
	AIC	BIC	AIC	BIC	AIC	BIC	AIC	BIC
2	-535,89	-526,37	-571,76	-562,43	-506,32	-497,69	-354,24	-347,01
3	-545,76	-533,85	-582,12	-570,46	-516,75	-505,96	-381,63	-372,59
4	-402,96	-395,82	-438,24	-431,24	-302,63	-296,18	-233,58	-228,16
5	-325,53	-318,39	-329,56	-322,56	-243,13	-236,65	-176,73	-171,31
6	-403,58	-394,05	-390,85	-381,53	-333,15	-324,52	-239,02	-231,79
7	-587,22	-575,31	-594,05	-582,39	-417,55	-406,75	-266,57	-257,54
8	-265,61	-260,85	-281,16	-276,49	-216,62	-212,30	-168,55	-164,94
9	-579,06	-571,92	-559,14	-552,15	-354,24	-347,77	-227,94	-222,52
10	-472,84	-465,69	-517,86	-510,86	-484,33	-477,85	-291,53	-286,11
11	-191,48	-184,34	-127,07	-120,08	-99,34	-92,46	-63,95	-58,53

Assim como os resultados obtidos para os valores do erro médio relativo (P) (Tabela 3), os menores valores de AIC e BIC foram verificados para os modelos de

Aproximação da Difusão (2), Dois Termos (3), Midilli (7) e Thompson (10) com melhores ajustes para representar o fenômeno estudado (Tabela 4).

No entanto, para os critérios de AIC e BIC, assim como para o erro médio estimado (SE), o melhor modelo é aquele cujos valores apresentados são menores. O modelo de Midilli (7) apresenta menores valores de AIC e BIC para as temperaturas de secagem de 45 e 60°C, enquanto para as temperaturas de 75 e 90°C o modelo de Dois Termos (3) apresentou menores valores.

Além dos modelos de Aproximação da Difusão, Logarítmico e Thompson, os modelos de Midilli e Dois Termos são recomendados para representar a secagem dos frutos do baru (*Dipteryx alata* Vog.) nas temperaturas de 40, 60, 80 e 100°C (RESENDE et al., 2018). Na Tabela 5, estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos Midilli (45 e 60°C) Dois Termos (75 e 90°C) ajustados para a secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Coeficientes	Temperatura (°C)			
	45	60	75	90
Dois Termos				
A	--	--	0,412621**	0,349731**
k ₀	--	--	0,045400**	0,069354**
B	--	--	0,579675**	0,661968**
k ₁	--	--	0,192789**	0,272553**
Midilli				
A	1,01130**	1,016989**	--	--
K	0,07369**	0,121819**	--	--
N	0,73680**	0,777702**	--	--
B	-0,000101*	0,000026 ^{ns}	--	--

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

Os parâmetros do modelo de Midilli (7) para as temperaturas de 45 e 60°C, apresentaram incremento em seus valores conforme se aumentou a temperatura do ar de secagem. A constante “k” está relacionado com o efeito da temperatura na difusividade efetiva no processo de secagem, sendo que a difusão líquida controla o processo (BABALIS & BELESSIOTIS, 2004), ou seja, de acordo que magnitude dessa constante aumenta em razão da elevação da temperatura de secagem, a um acréscimo na difusividade efetiva (Figura 3). Para o modelo de Dois Termos (3), as constantes de

secagem k_0 e k_1 e o coeficiente “b”, obtiveram valores crescentes para as temperaturas de 75 e 90°C, o coeficiente “a” deste modelo não apresentou tendência.

Não foi possível obter um único modelo para as quatro condições de secagem avaliada, isso se deve ao comportamento específico do produto nos diferentes tratamentos. Observando o decréscimo da razão do teor de água em função do tempo (Figura 1), nota-se que as temperaturas de 75 e 90°C apresentam menor resistência a perda de água nas primeiras horas de secagem em relação as temperaturas de 45 e 60°C.

Analisando-se os dados experimentais e estimados, nota-se que a maior diferença dos ajustes dos valores estimados pelos dois modelos aos dados experimentais, ocorre nas primeiras horas de secagem, sendo o modelo de Midilli mais preciso para estimar a secagem das sementes de tamarindo nas menores temperaturas (45 e 60°C), e o modelo de Dois Termos para as temperaturas de 75 e 90°C. Portanto, os dois modelos serão utilizados ao ajuste das curvas de secagem das sementes de tamarindo (Figura 2).

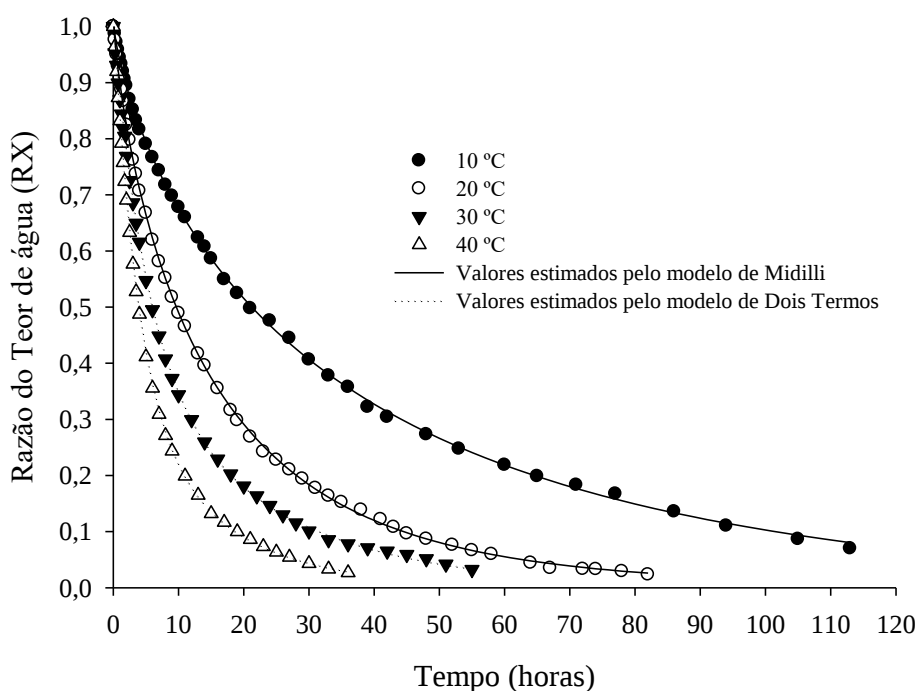


Figura 2. Valores experimentais e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem de sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) nas temperaturas de 45 e 60°C, e pelo modelo de Dois Termos para as temperaturas de 75 e 90°C.

Os modelos de Midilli e Dois Termos podem ser utilizados para representar a cinética de secagem de grãos de pinhão manso (*Jathropa curcas* L.), conforme estudo realizado por Siqueira et al. (2012) nas temperaturas de 45, 60, 75, 90 e 105°C. O modelo de Midilli melhor se ajustou aos dados experimentais da secagem das sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) na faixa de 30 a 70°C (SOUSA et al., 2011), entre outros

trabalhos (MARTINS et al., 2015; MOSCON et al., 2017; BOTELHO et al., 2018), o modelo de Dois Termos é recomendado para as curvas de secagem de vários produtos (CHEN et al., 2015; ARAUJO et al., 2017).

Os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentam com o incremento da temperatura do ar de secagem (Figura 3). Comportamento também observado por outros pesquisadores (COSTA et al., 2011; CORRÊA FILHO et al., 2015; RODOVALHO et al., 2015; MARTINS et al., 2015). O acréscimo da temperatura do ar de secagem provoca consequentemente aumento no nível de vibração das moléculas de água no interior das sementes, provocando decréscimo na viscosidade da água e por decorrência reduzindo a resistência do fluido ao escoamento (GONELI et al., 2014).

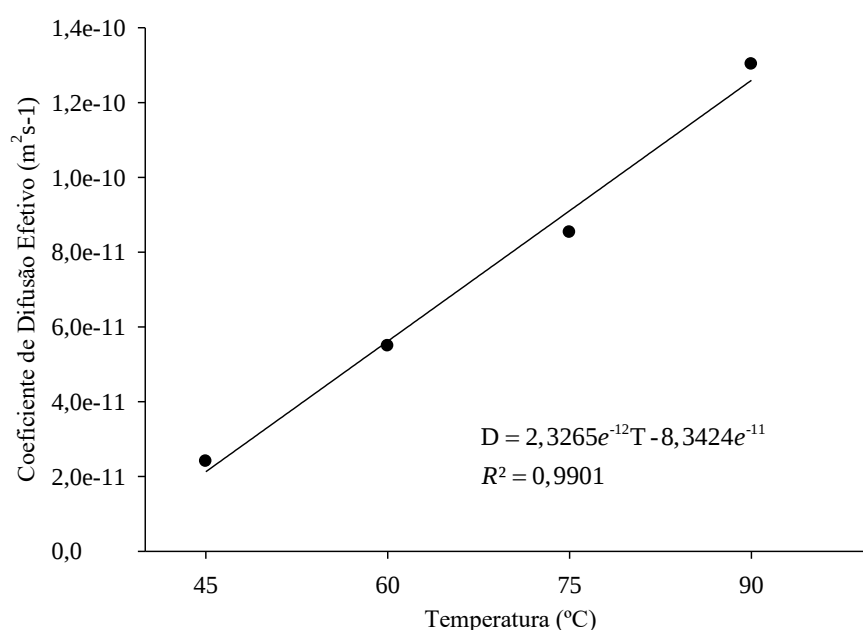


Figura 3. Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) obtidos para a secagem de sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) nas temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C.

Os valores do coeficiente de difusão efetivo para a secagem das sementes de tamarindo seguem tendência linear crescente em resposta ao aumento da temperatura de secagem, com valores de $2,4044 \times 10^{-11}$; $5,4903 \times 10^{-11}$; $8,5277 \times 10^{-11}$ e $1,3025 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ para as temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C, respectivamente. Martins et al. (2015), obtiveram para folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C valores de $0,6630 \times 10^{-11}$, $5,1229 \times 10^{-11}$, $7,0289 \times 10^{-11}$ e $12,0712 \times 10^{-11}$, respectivamente. A composição química e estrutura física diferem de um produto para outro, fazendo com que a saída de água seja específica para cada material. Estudos sobre secagem envolvendo a difusão de água existem variações nos valores do coeficiente de

difusividade efetiva, devido à complexidade dos produtos vegetais, como os diferentes métodos de predição, tipo de material, teor de água, processo de secagem, bem como a metodologia utilizada para obtenção (GONELI et al., 2007).

A faixa do coeficiente de difusão efetivo encontrada nas condições estudadas para as sementes de tamarindo segue a mesma tendência de outros produtos vegetais (GELY & SANTALLA, 2007; SOUSA et al., 2011; FARIA et al., 2012; COSTA et al., 2015). De acordo com Madamba et al. (1996), os valores do coeficiente de difusão efetivo para a secagem de produtos vegetais se apresentam na ordem de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A dependência do coeficiente de difusão efetivo das sementes de tamarindo em relação à temperatura do ar de secagem foi representada pela expressão de Arrhenius (Figura 4).

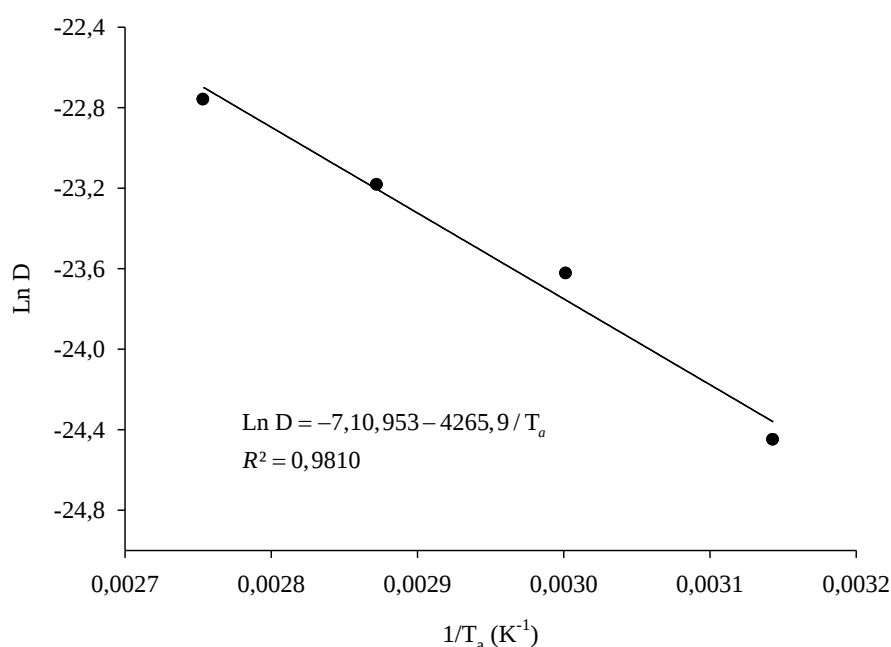


Figura 4. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura do ar de secagem, obtido durante a secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) para as temperaturas de 45, 60, 75 e 90°C.

A energia de ativação para o processo de difusão líquida na secagem das sementes de tamarindo, para as condições de temperatura estudadas (45; 60; 75 e 90°C) foi de 35,46 kJ mol^{-1} . A energia de ativação para produtos vegetais varia entre 12,7 a 110 kJ mol^{-1} (ZOGZAS et al., 1996), estando a energia de ativação para as sementes de tamarindo dentro desta faixa. Corrêa et al. (2007) ressaltam que a energia de ativação é a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto. Menores valores para a energia de ativação indicam maior difusividade de água no produto por unidade de tempo (KASHANINEJAD et al., 2007).

Para ocorrer a difusão líquida durante a secagem de frutos de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) secos em camada delgada nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, a energia de ativação foi de 35,24 kJ mol⁻¹ (ARAUJO et al., 2017). A energia de ativação para a difusão líquida dos grãos de pinhão manso (*Jathopha curcas* L.) foi de 24,17 kJ mol⁻¹ e a dos frutos foi de 23,88 kJ mol⁻¹, para as temperaturas de secagem de 45, 60, 75, 90 e 105°C (SIQUEIRA et al., 2012). A diferença entre os valores de energia de ativação para os diferentes produtos se deve a estrutura e a composição química divergente dos produtos, bem como a forma que água encontra-se ligada a estes componentes.

Na Tabela 6, estão apresentados os valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para as diferentes condições de secagem. Com acréscimo da temperatura de secagem, a entalpia e entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta.

Tabela 6. Valores de entalpia (H, kJ mol⁻¹), entropia (S, kJ mol⁻¹ K⁻¹) e energia livre de Gibbs (G, kJ mol⁻¹) para diferentes condições de ar de secagem das sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Temperatura (°C)	Propriedades termodinâmicas		
	H	S	G
45	32,51	-0,41626	164,95
60	32,39	-0,41631	171,08
75	32,26	-0,41635	177,22
90	32,14	-0,41639	183,35
Equação	$H = 35,20 - 0,0083T$	$S = -0,42 - 2,9 \cdot 10^{-6}T$	$G = 34,82 + 0,409T$
R ² (decimal)	0,9999	0,9996	0,9999

Observando-se a variação dos valores de entalpia, nota-se que ocorre decréscimo desses valores com o aumento da temperatura de secagem. A entalpia está relacionada com a energia necessária para remover a água ligada à matéria seca durante o processo de secagem, desta forma, a entalpia se reduz com o aumento da temperatura de secagem (OLIVEIRA et al., 2010). Baixos valores de entalpia em temperaturas menores indicam maior quantidade de energia requerida para promover a secagem das sementes de tamarindo, comportamento similar foi observado na secagem estudada por Resende et al. (2018) de frutos de baru (*Dipteryx alata* Vog.), e Rodovalho et al., (2015) para grãos de pimenta bode (*Capsicum chinense*).

Verifica-se que os valores de entropia (Tabela 6) decrescem com a elevação da temperatura de secagem, altas temperaturas provocam aumento na excitação das moléculas de água do produto superior quando comparadas com temperaturas baixas, diminuindo a ordem do sistema água-produto (CORRÊA et al., 2010). Sendo a entropia uma propriedade termodinâmica que pode ser associada ao grau de desordem entre a água e o produto (GONELI et al., 2010), seus valores decrescem conforme ocorre acréscimo na temperatura de secagem. Os valores negativos de entropia são atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (MOREIRA et al., 2008).

Os valores de energia livre de Gibbs para a secagem das sementes de tamarindo aumentaram de acordo com acréscimo de temperatura, diferenciando da tendência dos valores de entalpia e entropia. A energia livre de Gibbs está relacionada ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis (NKOLO MEZE'E et al., 2008, valores positivos para energia livre de Gibbs indicam uma reação endergônica, na qual é necessária a adição de energia ao ar para que ocorra a secagem do produto (CORRÊA et al., 2010). Resultados com mesma tendência foram observados nos trabalhos de Martins et al. (2015) e Araujo et al. (2017).

2.4 Conclusões

Os modelos de Aproximação da Difusão e Dois Termos foram selecionados para representar a secagem das sementes de tamarindo.

O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem, sendo descrito pela equação de Arrhenius, com energia de ativação de 35,16 kJ mol⁻¹.

A entalpia e a entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta com o incremento da temperatura de secagem.

2.5 Referências bibliográficas

ARAUJO, W. D.; GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; HARTMANN FILHO, C. P.; MARTINS, E. A. S. Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 3, p. 448-457, 2017.

- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transaction on Automatic Control**, v.19, n. 6, p.716-723, 1974.
- BABALIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v.65, n. 3, p.449-458, 2004.
- BARROZO M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. A study of the statistical discrimination of the drying kinetics equations. Transaction Institution of Chemical Engineers, **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, n. 3, p. 219-225, 2004.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mapa/ACS 2009. 398p.
- BOTELHO, F. M.; HOSCHER, R. H.; HAUTH, M. R.; BOTELHO, S. C. C. Cinética de secagem de grãos de soja: influência varietal. **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 26, n. 1, p. 13-25, 2018.
- BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. Multimodel Inference: Understanding AIC and BIC in Model Selection. **Sociological methods & research**, v.33, n.2, p.261-304, 2004.
- CHEN, Q.; BI, J.; WU, X.; YI, J.; ZHOU, L.; ZHOU, Y. Drying kinetics and quality attributes of jujube (*Zizyphus jujuba* Miller) slices dried by hot-air and short- and medium-wave infrared radiation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 759-766, 2015.
- CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MARTINAZZO, A. P.; GONELI, A. L. D.; BOTELHO, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 2, p. 501-510, 2007.
- BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450 p.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 595-601, 2010
- CORRÊA FILHO, L. C.; ANDRADE, E. T.; MARTINAZZO, A. P.; D'ANDREA, E. M.; SOUSA, F. A.; FIGUEIRA, V. G. Cinética de secagem, contração volumétrica e análise da difusão líquida do figo (*Ficus carica* L.). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 797-802, 2015.

- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática de sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.
- COSTA, L. M.; RESENDE O.; GONÇALVES, D. N.; OLIVEIRA, D. E. C. Modelagem matemática da secagem de frutos de crambe em camada delgada. **Bioscience Journal**, v. 31, n. 2, p. 392-403, 2015.
- DRAPER, N.R.; SMITH, H. Applied regression analysis. **John Wiley & Sons**, 3th ed., New York, 1998. p.712.
- FARIA, R. Q.; TEIXEIRA, I. R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; RESENDE, O. Cinética de secagem das sementes de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 573-583, 2012.
- GELLY, M. C.; SANTALLA, E. M. Moisture diffusivity in quinoa (*Chenopodium quinoa* Wild.) seeds: Effect of air temperature and initial moisture content of seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 1029-1033, 2007.
- GOMES, F. P.; RESENDE, O.; SOUSA, E. P.; OLIVEIRA, D. E. C.; ARAÚJO NETO, F. R. Drying kinetics of crushed mass of 'jambu': effective diffusivity and activation energy. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 7, p. 499-505, 2018.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; REIS NETO, S. A. Estudo da difusão de umidade em grãos de trigo durante a secagem. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 135-140, 2007.
- GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transaction of the ASAE**, v. 53, n. 1, p. 191-197, 2010.
- GONELI, A. L. D.; VIEIRA, M. C.; VILHASANTI, H. C. B.; GONÇALVES, A. A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 1, p. 56-64, 2014.
- GÜNHAN, T., DEMIR, V., HANCIOGLU, E., HEPBASLI, A. Mathematical modelling of drying of bay leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 11, p. 1667-1679, 2005.
- JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, A, S.M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182-188, 2009.

- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L. G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.
- MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BRUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996.
- MARTINS, E. A. S.; LAGE, E. Z.; GONELI, A. L.; HARTMANN FILHO, C. P.; LOPES, J. G. Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 238-244, 2015.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.
- 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, n. 1, p. 514-521, 2008.
- MOSCON, E. S.; MARTIN, S.; SPEHAR, C. R.; DEVILLA, I. A.; RODOLFO JUNIOR, F. Cinética de secagem de grãos de quinoa (*Chenopodium quinoa* W.). **Revista Engenharia na Agricultura**, v. 25, n. 4, p. 318-328, 2017.
- NKOLO MEZE'E, Y. N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'éonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, v. 468, n. 3-4, p. 1-5, 2008.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 3, p. 546-554, 2010.
- OLIVEIRA, D. E. C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T. A. S.; CAMPOS, R. C.; CHAVES, T. H. Cinética de secagem dos grãos de milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 11, n. 2, p. 190-201, 2012.
- RESENDE, O.; ULLMANN, R.; SIQUEIRA, V. C.; CHAVES, T. H.; FERREIRA, L. U. Modelagem matemática e difusividade efetiva das sementes de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) durante a secagem. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 6, p.1123-1135, 2011.
- RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; COSTA, L. M.; FERREIRA JUNIOR, W. N. Drying kinetics of baru fruits (*Dipteryx alata* Vogel). **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 1, p. 103-109, 2018.

RODOVALHO, R. S.; SILVA, H. W.; SILVA, I. L.; ROSSETTO, C. A. V. Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. **Global Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 128-142, 2015.

SHANKARACHARYA, N. B. Tamarind - Chemistry, Technology and Uses - a critical appraisal. **Journal Food Technology**, v. 35, n. 1, p. 193-208, 1998

SCHWARZ, G. Estimating the dimension of a model. **Annals of Statistics**, v.6, n. 2, p.461-464, 1978.

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Difusividade efetiva de grãos e frutos de pinhão manso. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, suplemento 1, p. 2919-2930, 2012.

SIQUEIRA, V. C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Drying kinetics of Jatropha seeds. **Revista Ceres**, v. 59, n. 2, p. 171-177, 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.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 2225-2253, 1996.

CONCLUSÃO GERAL

De acordo com estudo do processamento pós-colheita das sementes de tamarindo, concluiu-se que:

O teor de água de equilíbrio das sementes de tamarindo é inversamente proporcional a atividade de água e temperatura.

O modelo de Cavalcanti Mata é recomendado para estimar as isothermas de dessorção das sementes de tamarindo.

Os critérios de AIC e BIC contribuíram na escolha do modelo para predizer a isothermas de dessorção das sementes de tamarindo.

Os teores de água seguros para armazenamento das sementes de tamarindo nas temperaturas de 10, 20, 30 e 40°C são de, 16,07; 15,30; 14,87 e 14,57, respectivamente.

As propriedades termodinâmicas das sementes de tamarindo são influenciadas pelo teor de água das sementes de tamarindo, ocorrendo o aumento da energia necessária para a retirada da água do produto com o decréscimo do teor de água.

O calor isostérico integral de dessorção, o calor latente de vaporização, a entalpia diferencial e a energia livre de Gibbs aumentam a redução do teor de água das sementes de tamarindo.

Em relação a secagem das sementes de tamarindo, conclui-se que os modelos de Aproximação da Difusão e Dois Termos podem ser utilizados representar a secagem das sementes de tamarindo.

O coeficiente de difusão efetivo aumenta com a elevação da temperatura do ar de secagem, sendo descrito pela equação de Arrhenius, com energia de ativação de 35,16 kJ mol⁻¹. A entalpia e a entropia decrescem, enquanto a energia livre de Gibbs aumenta com o incremento da temperatura de secagem.