

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS CERES
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM IRRIGAÇÃO NO CERRADO

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM
DAS SEMENTES DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum
baccatum* var. *pendulum*)

Autor: João César Reis Alves
Orientadora: Profa. Dr.^a Priscila Jane Romano Gonçalves Selari
Coorientador: Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho

CERES - GO
JULHO - 2021

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS CERES
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM IRRIGAÇÃO NO CERRADO

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM
DE SEMENTES DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum
baccatum* var. *pendulum*)

Autor: João César Reis Alves
Orientadora: Profa. Dr.^a Priscila Jane Romano Gonçalves Selari
Coorientador: Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM IRRIGAÇÃO NO CERRADO, ao Programa de Pós-Graduação em Irrigação no Cerrado, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Ceres. Área de concentração: Irrigação.

CERES - GO
JULHO – 2021

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

AAL474 Alves, João César Reis
i ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM DAS
SEMENTES DE FIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum baccatum*
var. *pendulum*) / João César Reis Alves; orientadora
Priscila Jane Romano Gonçalves Selari; co-orientador
Renato Souza Rodovalho. -- Ceres, 2021.
80 p.

Dissertação (Mestrado em PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM IRRIGAÇÃO NO CERRADO) -- Instituto Federal
Goiano, Campus Ceres, 2021.

1. Equilíbrio higroscópico. 2. Calor isostérico. 3.
Modelagem matemática. 4. Dessorção. 5. Cinética de
secagem.. I. Selari, Priscila Jane Romano Gonçalves ,
orient. II. Rodovalho, Renato Souza , co-orient.
III. Título.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS CERES
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM IRRIGAÇÃO NO CERRADO

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E CINÉTICA DE SECAGEM
DE SEMENTES DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum
baccatum* var. *pendulum*)

Autor: João César Reis Alves
Orientadora: Profa. Dr.^a Priscila Jane Romano Gonçalves Selari
Coorientador: Prof. Dr. Renato Souza Rodovalho

TITULAÇÃO: Mestre em Irrigação no Cerrado – Área de Concentração:
Irrigação

APROVADO em 23 de julho de 2021.

Assinado eletronicamente
Prof. Dr. Ivano Alessandro Devilla
Avaliador externo
Professor-(UEG- Anápolis)

Assinado eletronicamente
Profa. Dr.^a Kelly Aparecida de Sousa
Avaliadora externa
Pós-Doutorado (IF Goiano- Campus
Rio Verde).

Assinado eletronicamente
Prof. Dr. Renato de Souza Rodovalho
Presidente da Banca
IF Goiano- Campus Ceres

Documento assinado eletronicamente por:

- Ivano Alessandro Devilla, Ivano Alessandro Devilla - Professor Colaborador - Ueg (01112580000171), em 23/07/2021 11:09:07.
- Kelly Aparecida de Sousa, Kelly Aparecida de Sousa - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde (10651417000500), em 23/07/2021 11:08:56.
- Renato Souza Rodovalho, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 23/07/2021 11:08:00.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 20/07/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 291947
Código de Autenticação: 529d9a5d03



À minha mãe Marlene de Fátima dos Reis, minha irmã Geovana Vitória Reis Alves, e aos avós Adalícia Rodrigues Ferreira Reis e José Batista dos Reis, por todo incentivo e apoio,
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre estar me abençoado e pela oportunidade de estar me aperfeiçoando profissionalmente.

À minha mãe Marlene de Fátima dos Reis, por todo incentivo, carinho e apoio.

À minha irmã, avós e demais familiares, pelas orações e apoio.

À minha namorada Rhanya Rafaella, por compartilhar de suas experiências, disposta a contribuir sempre.

À minha orientadora, Priscila Jane Romano Gonçalves Selari, por todas as contribuições e orientações.

Ao meu coorientador, Renato Souza Rodovalho, por todas as instruções, paciência e por acreditar que esse trabalho poderia ser concluído.

Ao colega do Instituto Federal de Rio Verde Weder Nunes Ferreira Junior, por toda ajuda e força de vontade de estar sempre auxiliando e compartilhando de sua experiência na área.

A todos os professores do Instituto Federal Goiano Campus Ceres, pelos ensinamentos.

Aos membros da banca.

BIOGRAFIA DO AUTOR

João César Reis Alves, nascido em 03 de janeiro de 1995, na cidade de Ceres-GO, filho de Marlene de Fátima dos Reis e Alcione Alves da Silva. Em fevereiro de 2009, ingressou no Instituto Federal Goiano Campus Ceres, no curso Técnico em Agropecuário Integrado ao Ensino Médio, finalizando em dezembro de 2011. No primeiro semestre letivo de 2013, ingressou no curso de licenciatura em Matemática na Universidade Federal de Goiás, em Goiânia-GO, foi aluno de iniciação científica durante três anos, concluindo sua graduação em dezembro de 2016. No segundo semestre letivo de 2018, ingressou na especialização em Docência no Ensino Superior, no Instituto Tocantinense de Pós-Graduação-ITOP, em Palmas-TO, concluindo-a em agosto de 2019. Atuou como docente na rede estadual e particular de ensino nos anos 2017 a fevereiro de 2019. Em março de 2019, ingressou como professor temporário no Instituto Federal Goiano Campus Ceres, encerrando seu vínculo em março de 2021. Em agosto de 2019, iniciou o curso de Mestrado em Irrigação no Instituto Federal Goiano – Campus Ceres.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO GERAL	13
1 INTRODUÇÃO GERAL	15
1.1 Considerações sobre os frutos e as sementes de pimenta	17
1.2 Isotermas de dessorção e higroscopicidade.....	18
1.3 A secagem	20
1.1 Referências bibliográficas	21
OBJETIVO GERAL.....	23
2 CAPÍTULO I: ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE SEMENTES DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (<i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i>).....	24
RESUMO	25
ABSTRACT	26
2.1 Introdução	27
2.2 Material e Métodos	30
2.2.1 Preparo das amostras	30
2.2.2 Preparo das soluções salinas saturadas.....	31
2.2.3 Determinação do teor de água de dessorção	32
2.2.4 Procedimento estatístico.....	32
2.2.5 Cálculo do calor isostérico integral de sorção.....	34
2.3 Resultados e Discussões	35
2.3.1 Isotermas de dessorção.....	35
2.3.2 Calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}).....	42

2.4 Conclusão.....	45
2.5 Referências Bibliográficas	46
3 CAPÍTULO II: CINÉTICA DE SECAGEM DE SEMENTES DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (<i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i>).....	49
RESUMO	50
ABSTRACT	51
3.1 Introdução	52
3.2 Material e métodos.....	54
3.2.1 Preparo das amostras para cinética de secagem	54
3.2.2 Cinética de Secagem	54
3.3 Resultados e Discussões	59
3.4 Conclusão.....	72
3.5 Referências Bibliográficas	73
CONSIDERAÇÕES FINAIS	76

ÍNDICE DE TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1. Quantidade de sal (g) e de água deionizada (mL) utilizada para o preparo das soluções salinas	31
Tabela 2. Umidade relativa de equilíbrio (A_w) em decimal, das soluções salinas saturadas, nas temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C.....	31
Tabela 3. Equações de regressão linear de sais para predição de atividade de água.....	32
Tabela 4. Modelos matemáticos utilizados para predizer o fenômeno de higroscopicidade das sementes de pimenta dedo de moça (<i>Capsicum baccatum</i> var. <i>pendulum</i>)	33
Tabela 5. Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico (U_e) das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C e atividade de água (A_w) do ar entre 11,22% e 97,26%	36
Tabela 6. Parâmetros, coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo P(%), erro médio estimado (PE), distribuição dos resíduos (Dist), AIC e BIC dos modelos ajustados aos teores de água para isotermas de dessorção das sementes de pimenta dedo de moça, modelos que têm a temperatura como variável independente (30, 40, 50 e 60 °C).....	37
Tabela 7. Parâmetros, coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo P(%), erro médio estimado (PE), distribuição dos resíduos (Dist), AIC e BIC dos modelos	

ajustados aos teores de água para isotermas de dessecção das sementes da pimenta dedo de moça, dos modelos que não têm a variável temperatura (30, 40, 50 e 60 °C).....	39
Tabela 8. Parâmetros estatísticos do melhor modelo escolhido (Halsey) para prever o fenômeno de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça.....	40
Tabela 9. Ajuste da equação do calor isostérico integral de dessecção (Q_{st}) para sementes de pimenta dedo de moça, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.	44
Tabela 10. Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água para sementes submetidas à secagem.....	56
Tabela 11. Valores do coeficiente de determinação R^2 , erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), critério Akaike (AIC), critério Bayesiano (BIC) e distribuição dos resíduos (Dist), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça, obtidos nas temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C).....	62
Tabela 12. Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem das sementes de pimenta dedo de moça (30, 40, 50 e 60 °C).	64
Tabela 13. Modelos ajustados aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça, para as temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60°C.....	67
Tabela 14. Eixos ortogonais (A, B, C), volume (V_g), esfericidade (E_s), circularidade (C), diâmetro geométrico (D_g) e área superficial (S) das sementes de pimenta dedo de moça a 89,65% b.s	67
Tabela 15. Modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e temperaturas absolutas do ar de secagem (T_a) (303,15; 313,15; 323,15; 333,15 K).....	69
Tabela 16. Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁGINA

<p>Figura 1. Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Halsey (a) para as isotermas de dessorção em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C) e umidade de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%). Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Smith (b) para as isotermas de dessorção em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60° C) e umidade de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%).</p>	40
<p>Figura 2a. Isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 30°C e teor de água de equilíbrio do ar (0,1122 e 0,9726).</p>	41
<p>Figura 2b. Isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 40°C e teor de água de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%).</p>	41
<p>Figura 2c. Isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 50°C e teor de água de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%).....</p>	41
<p>Figura 2d. Isoterma de dessorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 60°C e teor de água de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%).</p>	42

Figura 3. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção (Qst) para temperatura de 30° C, em função do teor de água de equilíbrio (Ue) das sementes de pimenta dedo de moça.....	43
Figura 3b. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção (Qst) para temperatura de 40° C, em função do teor de água de equilíbrio (Ue) das sementes de pimenta dedo de moça.....	43
Figura 3c. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção (Qst) para temperatura de 50° C, em função do teor de água de equilíbrio (Ue) das sementes de pimenta dedo de moça.....	43
Figura 3d. Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção (Qst) para temperatura de 60° C, em função do teor de água de equilíbrio (Ue) das sementes de pimenta dedo de moça.....	44
Figura 4. Dados experimentais da secagem em quatro níveis de temperatura do ar (30, 40, 50 e 60 °C) (a); e taxa de remoção de água kg (kg h)^{-1} das sementes de pimenta Dedo de moça submetidos à cinética de secagem (b).	60
Figura 5. Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo Midilli para as sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de secagem de 30(a), 40(b), 50(c) e 60 °C (d).	63
Figura 6. Relação dos valores do coeficiente “k” obtidos pelo modelo de Midilli com a temperatura do ar de secagem. *Valores do coeficiente “k” significativos a 5% pelo teste F.....	65
Figura 7. Valores estimados e observados da razão do teor de água pelo modelo de Midilli para secagem das sementes de pimenta dedo de moça em diferentes temperaturas.....	66
Figura 8. Curvas de secagem estimadas (E_s) pelo modelo Midilli e os dados experimentais (E_x) das sementes de pimenta dedo de moça nas diferentes temperaturas do ar (30, 40, 50 e 60 °C).....	66

Figura 9: Valores do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) ($m^2 s^{-1}$) obtidos para secagem das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C (a); e representação do modelo de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura absoluta do ar de secagem (T_a) para as sementes de pimenta dedo de moça (b). *Valores de D_{ef} significativos a 5% pelo teste F..... 69

Figura 10. Valores da entalpia ΔH ($KJ mol^{-1}$)(a), entropia ΔS ($KJ mol^{-1}$)(b) e energia livre de Gibbs ΔG ($KJ mol^{-1}$)(c) para as sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C..... 71

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

* $\bar{}$ significativo a 5% pelo teste t

Ω - modelo completo

Δ_{hst} - calor isostérico líquido de sorção, KJ Kg^{-1}

ΔH - entalpia, J mol^{-1}

ΔS - entropia, J mol^{-1}

ΔG - energia livre de Gibbs, J mol^{-1}

a, a_1, a_2, a_3 - parâmetro dos modelos

A - maior eixo do grão, m

AIC - critério de informação Akaike

Al - distribuição aleatória dos resíduos;

Ad - adsorção

Aw - umidade relativa ar de equilíbrio, %

b, b_1, b_2, b_3 - parâmetros dos modelos

b.s. - base seca

b.u. - base úmida

B - eixo intermediário do grão, m

BIC - critério de informação bayesiano de Schwarz

B.O.D - biochemical oxygen demand (demanda bioquímica de oxigênio);

c, c_1, c_2, c_3 - parâmetros dos modelos

C - menor eixo do grão

d, d_1, d_2, d_3 - parâmetros dos modelos

d_0 - parâmetro dos modelos

D_e - dessorção

D_{ef} - coeficiente de difusão efetivo, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

e - constante do modelo
 E_a - energia de ativação, J mol^{-1}
GLR - grau de liberdade
g - grama
h - hora
K - coeficiente de secagem
 K_2SO_4 - Sulfato de Potássio Anidro
 L' - Calor latente de vaporização da água livre
LiCl - Cloreto de Lítio
m - parâmetro dos modelos
 MgCl_2 - Cloreto de Magnésio
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - Nitrato de magnésio
n - número de casos/ coeficiente do modelo Halsey
^{ns} - não significativo
 NaCl - cloreto de sódio
P - erro médio relativo, %
 p_Ω - número de parâmetros estimados em Ω
 p_{Ω_i} - número de parâmetros estimados em w
Q - calor isostérico integral de sorção, KJ kg^{-1}
R - constante universal dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 R^2 - coeficiente de determinação
 X_m - parâmetro do modelo de Halsey
RX - razão do teor de água
SE - erro médio estimado, decimal
T - Tempo, horas;
T - temperatura, $^\circ\text{C}$
 T_a - temperatura absoluta, K
 T_e - distribuição dos resíduos tendenciosa
TRA - taxa de remoção de água, $\text{kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
 U_e - teor de água de equilíbrio, % b.s.
 V_g - volume do grão, m^3
Y - valores experimentais
 \hat{Y} - valores estimados do modelo

RESUMO GERAL

ALVES, João César Reis. Instituto Federal Goiano - Campus Ceres- GO, julho de 2021.
Isotermas de dessorção e cinética de secagem de sementes de pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*). Coorientador: Dr. Renato de Souza Rodovalho. Orientadora: Profa. Dr.^a Priscila Jane Romano Gonçalves Selari.

As sementes de pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) são ricas em vitaminas e compostos medicinais, além de desempenharem papel importante na suplementação alimentar, nas indústrias de cosméticos e de fármacos. Estudos apontam que a secagem dessas sementes reduz, em teores adequados, a quantidade de água, com vistas a prolongar sua vida útil e manter suas características físicas, químicas e nutricionais. Neste trabalho, objetivou-se estudar as isotermas de dessorção e a cinética de secagem das sementes de pimentas dedo de moça por meio de simulações de ajustes de modelos matemáticos aos dados experimentais, em diferentes temperaturas e teores de água. Foram avaliadas, também as propriedades termodinâmicas em função da temperatura e teor de água. Para a obtenção das isotermas de dessorção, utilizou-se o método estático gravimétrico, com o uso de soluções salinas saturadas, para as temperaturas controladas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C e umidade relativa de equilíbrio entre 11,22% e 97,26%. As sementes foram pesadas diariamente até atingir massa constante. Os modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais por análise de regressão não linear pelo método de Gauss Newton. A cinética de secagem foi realizada com análise gravimétrica de amostra também exposta às temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C. Os modelos matemáticos de secagem também foram ajustados aos dados experimentais por regressão não linear. Como critérios de seleção dos modelos, foram considerados a significância dos parâmetros de regressão pelo teste t a de 5% de probabilidade de significância, a magnitude do coeficiente de determinação (R^2), os valores do erro médio relativo (P) e do erro médio estimado (SE), os critérios de Akaike (AIC) e Bayesiano de Schwarz (BIC) e o comportamento da distribuição de resíduos. O modelo de Halsey foi o que melhor se ajustou às isotermas de dessorção, com valores de R^2 variando entre 92,75 e 99,01%, valores de P entre 0,49 e 1,97 e SE

entre 0,007 e 0,03. O calor isostérico integral de dessorção apresentou comportamento inversamente proporcional ao teor de água nas sementes após o experimento, com valores entre 2365,59 e 2736,26 KJ kg⁻¹. O modelo de Midilli foi o que obteve os melhores ajustes para representação da cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça tomados os critérios estatísticos. O coeficiente de difusão efetivo aumentou com a elevação da temperatura do ar de secagem, variando de 0,751 10⁻¹⁰ a 2,882 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. O valor da energia de ativação foi de 39,02 KJ mol⁻¹. O aumento da temperatura do ar secagem provocou diminuição nos valores da entalpia e da entropia e aumento nos valores da energia livre de Gibbs.

PALAVRAS-CHAVE: Equilíbrio higroscópico. Calor isostérico. Modelagem matemática. Dessorção.

GENERAL ABSTRACT

ALVES, João César Reis. Instituto Federal Goiano - Campus Ceres- GO (Federal Institute Goiano Campus Ceres –GO), July 2021. Desorption isotherms and drying kinetics of pepper seeds (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*). Co-advisor: Dr. Renato de Souza Rodovalho. Advisor: Dr.^a Priscila Jane Romano Gonçalves Selari.

Dedo de Moça pepper seeds (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) are rich in vitamins and medicinal compounds. Furthermore, they play a relevant role in food supplements and in cosmetic and pharmaceutical industries. Studies show that the drying process of these seeds reduces the amount of water at suitable levels, aiming to prolong their lifespan and maintain their physical, chemical, and nutritional characteristics. This paper aimed to study the isotherms of desorption and the drying kinetics of Dedo de Moça pepper seeds, by simulating mathematical model adjustments to experimental data, under different temperatures and water contents. Thermodynamic properties related to temperature and water content were also evaluated. Static gravimetric method with saturated saline solutions was used under air-controlled temperatures at 30 °C, 40 °C, 50 °C, and 60 °C and equilibrium relative humidity from 11,22% to 97,26% to obtain the isotherms of desorption. Seeds were weighed daily until they reached a constant mass. Mathematical models were adjusted to the experimental data by nonlinear regression analysis by the Gauss Newton method. Drying kinetics was carried out by gravimetric analysis of samples, also under air temperatures at 30 °C, 40 °C, 50 °C, and 60 °C. Mathematical drying models were also adjusted to the experimental data by nonlinear regression. The significance of the regression parameters by the t test at 5% probability of significance, the magnitude of the determination coefficient (R^2), the relative mean error value (P) the mean estimated error value (SE), Akaike criterion (AIC), Schwarz Bayesian criterion (BIC), and the behavior of the waste distribution were considered to select the models. The Halsey model was the one that best fit the isotherms of desorption, with R^2 values ranging from 92.75% to 99.01%, P values ranging from 0.49 to 1.97, and SE values ranging from 0.007 to 0.03. The integral isosteric heat of desorption showed behavior inversely proportional to the water content in the seeds after the experiment, with values from 2365.59 to 2736.26 kJ kg⁻¹. The Medill model was the one that showed the best adjustments for representation of seed

drying kinetics of Dedo de Moça pepper seeds considering the statistical criteria. The effective diffusion coefficient increased with the elevation of drying air temperature, ranging from $0.751 \cdot 10^{-10}$ to $2.882 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The activation energy value was $39.02 \text{ kJ mol}^{-1}$. The increase in drying air temperature caused a decrease in enthalpy and entropy values and an increase in Gibbs free energy values.

KEYWORDS: Desorption, Hygroscopic equilibrium, Isothermic heat, Mathematical modeling

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Considerações sobre os frutos e as sementes de pimenta

As pimentas do gênero *Capsicum*, família *Solanaceae*, são originárias do Hemisfério Ocidental, mais especificamente das regiões tropicais das Américas. Caracterizam-se por apresentar características de plantas arbustivas, normalmente autopolinizadas, embora também possa ocorrer polinização cruzada. Têm sabor pungente característico pela presença predominante do alcaloide denominado capsaicina, encontrado preferencialmente na placenta e, em menor quantidade, na semente e pericarpo do fruto. No Brasil, há cinco espécies domésticas do gênero *Capsicum*: *C. annuum* var. *annuum* (pimentão), *C. baccatum* var. *pendulum* (pimenta dedo de moça), *C. chinense* (pimenta de cheiro), *C. frutescens* (pimenta malagueta) e *C. pubescens* (pimenta rocoto) (Carvalho et al., 2009).

As pimentas são fontes de antioxidantes naturais como a vitamina C, carotenoides, os quais têm atividade provitamina A, vitamina E, vitaminas do complexo B, além de compostos fenólicos. Os componentes químicos mais importantes desse fruto são os capsaicinoides, o ácido ascórbico, vitamina A, tocoferóis, além dos caretonoides, que são responsáveis pelo ardume e pungência, cujas concentrações podem variar segundo o genótipo e o grau de maturação (Pinto et al., 2013).

A pimenta *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, dedo de moça, também pode ser denominada, com base na região de desenvolvimento, como pimenta-vermelha, calabresa ou chifre-de-veado. Destaca-se que, nesta pesquisa, opta-se pelo uso do termo pimenta dedo de moça. Seu cultivo é predominante nos estados Rio Grande do Sul, São

Paulo e Goiás (Carvalho et al., 2009). Sua coloração varia entre verde amarelada, quando imaturas, a vermelha, quando estão maduras. Têm formato cilíndrico, medindo cerca de 7 cm de comprimento por 1,4 cm de largura.

Em relação à distribuição dos componentes químicos, observa-se que em 100 g do fruto inteiro pimenta dedo de moça, há uma concentração de 143,7 mg de vitamina C; de 0,69 mg de vitamina E; de 0,048 mg de vitamina A; de 2 g de proteína; e de 5,7 g de carboidrato. Desse modo, meia colher de sopa da pimenta desidratada em pó parece ser necessária para completar a necessidade diária de vitamina A, que é de 0,6 mg (Pinto et al., 2013).

A falta de uniformidade no crescimento e maturação dos frutos é uma das características das plantas de pimenta, o que acarreta dificuldade de determinação da época de maturidade fisiológica das sementes e, conseqüentemente, do momento ideal para a colheita dos frutos para obtenção de sementes com alta qualidade fisiológica. A colheita feita na época ideal favorece a preservação do potencial fisiológico das sementes, com a menor deterioração possível (Abud et al., 2013).

As sementes da pimenta são carnudas, geralmente com teor de água acima de 40%, por isso, quando atingem o máximo de suas propriedades fisiológicas, tendem a se deteriorar e reduzir suas qualidades fisiológicas, química e física (Silva et al., 2015). Assim, é necessário conhecer as relações entre as sementes, a temperatura e a umidade relativa do ar, com vistas a promover iniciativas e estudos para minimizar essas possíveis alterações e aumentar o tempo de preservação da suas qualidades fisiológicas, químicas e físicas (Corrêa et al., 2005).

1.2 Isotermas de dessorção e higroscopicidade

Segundo Furtado et al. (2014), essas sementes têm a característica de fazer trocas de água sob a forma de vapor com o ambiente em que se encontram, em razão da diferença de potencial hídrico existente entre a superfície da semente e o ar que a envolve. Essas trocas podem ocorrer por meio do ganho ou da perda de água, fenômenos conhecidos, respectivamente, por adsorção e dessorção, os quais dependem das características higroscópicas recíprocas do produto e do ar circunvizinho.

Quando a pressão parcial de vapor da semente se iguala à pressão parcial de vapor do ar, em temperaturas e umidade relativas estabelecidas, ou atividade de água,

atinge-se o equilíbrio higroscópico, também definido como o teor de água de equilíbrio nas sementes (Silva et al., 2015).

Segundo Corrêa (2005), a relação entre o teor de água de equilíbrio de um determinado produto e a umidade relativa de equilíbrio (atividade de água) para uma temperatura específica pode ser representada por equações matemáticas, chamadas de isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico. Essas curvas são importantes para definir os limites de desidratação do produto, estimar as mudanças de umidade sob determinada condição de temperatura e umidade relativa do ambiente bem como para definir os teores de água adequados ao início da atividade de microrganismos que podem provocar a deterioração do produto, com a possibilidade de reduzir a proliferação desses microrganismos.

As isotermas podem ser obtidas experimentalmente pelo método gravimétrico em que a temperatura e a umidade relativa do ar são mantidas em determinadas condições, enquanto a massa das amostras é monitorada até que permaneça constante, indicando que há equilíbrio higroscópico. No método dinâmico, as sementes são submetidas a fluxos de ar, já no método estático, o equilíbrio higroscópico entre as sementes e o ambiente é atingido sem movimentação do ar (Corrêa et al., 2005).

Após a determinação das isotermas, é possível calcular o calor isostérico de sorção, parâmetro essencial para analisar as forças de ligação entre as moléculas de água e as sementes durante os processos de sorção, a fim de obter informações sobre a energia mínima necessária durante a dessorção de água, as propriedades da água adsorvida e estudos dos fenômenos físicos que ocorrem nas superfícies das sementes (Alves et al., 2021).

Diferentes pesquisas sobre isotermas de sorção com pimentas já foram desenvolvidas. Sob esse viés, Pontes et al. (2009) analisaram a pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C. Silva et al. (2018) observaram as isotermas de dessorção das sementes de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) para as temperaturas de 30 a 50 °C e atividade de água entre 0,29 a 0,90. Rodovalho et al. (2015) estudaram as isotermas de adsorção e dessorção dos grãos de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e atividade de água entre 10,54% e 97,27%.

1.3 A secagem

O processo de secagem pode ser entendido como uma etapa fundamental para a produção de sementes de alta qualidade por permitir redução do teor de água em níveis adequados para o armazenamento, preservar as sementes de alterações físicas e químicas, induzidas pelo excesso de umidade, e tornar possível a manutenção da qualidade inicial durante o armazenamento, possibilitando colheitas próximas da maturidade fisiológica (Silva et al., 2018). Além disso, auxilia na determinação do tempo de secagem, caracterização do produto, determinação de sua vida útil e do tipo de embalagem adequada para seu armazenamento (Cavalcante et al., 2018).

A cinética de secagem é uma análise sobre o comportamento da transferência de massa entre as sementes e o agente de secagem, contribuindo com informações sobre o comportamento de cada tipo de semente durante o processo. Este processo envolve a difusão da água presente em camada delgada das sementes, submetidas a determinadas temperaturas do ar, velocidade superficial e umidade relativa do ar de secagem (Rodvalho et al., 2015).

As simulações matemáticas são utilizadas nos estudos de sistemas de secagem, seu dimensionamento, otimização e determinação da viabilidade de sua aplicação comercial, utilizando um modelo matemático que representa satisfatoriamente a perda de umidade do produto durante a secagem (Costa et al., 2021).

Estudos sobre secagem já foram feitos com outras variedades de pimenta. Silva e Rodvalho (2012) caracterizaram a cinética de secagem da pimenta bode (*C. chinense*) nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C e determinaram suas propriedades termodinâmicas. Por sua vez, Silva et al. (2018) determinaram e modelaram as curvas de secagem para as temperaturas de 35, 38 e 42 °C da pimenta cabacinha (*Capsicum chinense*). Melo et al. (2015) trabalharam com secagem da pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) em diferentes temperaturas de secagem (50, 60 e 70 °C). Melo et al. (2011) determinaram e modelaram as curvas de secagem da pimenta cumari do pará (*Capsicum chinense* Jacqui) nas temperaturas de 45, 55 e 65 °C.

Com base na necessidade do processo de secagem, vêm sendo desenvolvidos estudos das isotermas de dessorção em razão da carência de pesquisas sobre a variedade *C. Baccatum*. Os objetivos deste trabalho foram determinar as isotermas de dessorção das sementes nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60° C e umidade relativa de equilíbrio entre 11,22% a 97,26%, calcular o calor isostérico integral de dessorção para as

temperaturas estudadas, bem como avaliar a cinética de secagem nas mesmas condições de temperatura das isotermas e determinar suas propriedades termodinâmicas.

1.4 Referências bibliográficas

- Abud, H. F.; Araújo, E. F.; Araújo, R. F.; Araújo, A. V.; Pinto, C. M. F. Qualidade fisiológica de sementes das pimentas malagueta e biquinho durante a ontogênese. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.48, n.12, p.1546-1554, 2013.
- Alves, N. M. C.; Silva, T. A. A.; Santos, S. B.; Galle, N. B. C.; Silva, I. D. F.; Silva, M. I. P. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.25, n.1, p.30-36, 2021.
- Carvalho, S. I. C.; Ribeiro, C. S. C.; Henz, G. P.; Reifschneider, F. J. B. 'BRS Mari': nova cultivar de pimenta dedo de moça para processamento. *Horticultura Brasileira*, v.27, p.571-573, 2009.
- Cavalcante, C. E. B.; Rodrigues, S.; Afonso, M. R. A.; Costa, J. M. C. *Hygroscopic behaviour of spray dried soursop pulp poder. Brazilian Journal of Food Technology*, v. 21, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.12117>
- Corrêa, P. C.; Resende, O.; Ribeiro, D. M. Isotermas de sorção das espigas de milho: obtenção e modelagem. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, v.4, n.1, p.126-134, 2005.
- Costa, P. M. C.; Bianchini, A.; Caneppele, C.; Azevedo, P. H.; Silva, A. L. Cinética de secagem de sementes de *Amaranthus cruentus* 'BRS Alegria' nos métodos natural e artificial. *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering*, v.25, n.5, p.345-352, 2021.
- Reis, R. C.; Barbosa, L. S.; Lima, M. L.; Reis, J. S. R.; Devilla, I. A.; Ascheri, D. P. R. Modelagem matemática da secagem da pimenta Cumari do Pará. v.15, n.4, p.347-353, 2011.
- Melo, J. C. S.; Pereira, E. D., Oliveira, K. P., Costa, C. H. C., Feitosa, R. M. Estudo da cinética de secagem da pimenta de cheiro em diferentes temperaturas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v.10, n.2, p.09-14, 2015.
- Pinto, C. M. F.; Pinto, C. L. O.; Donzeles, S. M. L. Pimenta *capsicum*: propriedades químicas, nutricionais, farmacológicas e medicinais e seu potencial para o agronegócio. *Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS)*, v.3, n.2, p.108-120, 2013.
- Pontes, S. F. O.; Santos, C. T.; Bonomo, R. C. F.; Pontes, L. V.; Fontan, R. C. I. Determinação das curvas de secagem em camada delgada de pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) a diferentes temperaturas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.11, n.2, p.143-148, 2009.

Rodvalho, R. S.; Silva, H. W.; Silva, I. L.; Rossetto, C. A. V. Cinética de Secagem dos Grãos de Pimenta Bode. *Global Science and Technology*, Rio Verde, v.08, n.02, p.128-142, 2015.

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.), v.19, n.8, p.780–784, 2015.

Silva, H. S.; Rodvalho, R. S.; Silva, I. L. *Hysteresis and thermodynamic properties of water sorption in ‘Malagueta’ pepper seeds*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.22, n.9, p.658-663, 2018.

Silva, H. W.; Rodvalho, R. S. Isotermas de dessorção das sementes de pimenta malagueta. *Global Science and Technology*, v.05, n.01, p.32-39, 2012.

OBJETIVO GERAL

Estudar as isotermas de dessecção e a cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*), ajustando modelos matemáticos aos dados experimentais, bem como avaliar suas propriedades termodinâmicas em função da temperatura e do teor de água.

**2 CAPÍTULO I: ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE SEMENTES
DE PIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum baccatum* var.
pendulum)**

RESUMO

A pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) é uma fonte abundante e acessível de vitaminas, minerais e fibras. É caracterizada por apresentar altos teores de água após a colheita e extração, tornando-se suscetível à deterioração. Nesse sentido, estudos das isotermas de dessecção são essenciais no processo de secagem, a fim de auxiliar no aumento da vida útil das sementes e promover condições mais adequadas de manuseio, transporte e armazenamento. Em vista disso, objetivou-se determinar as isotermas de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60°C e umidade relativa de equilíbrio entre 11,22% e 97,26%, bem como mensurar os valores do calor isostérico integral de dessecção em função do teor de água. A determinação das isotermas foi feita pelo método estático gravimétrico usando soluções salinas saturadas. Vários modelos matemáticos presentes na literatura foram ajustados por regressão não linear tendo como base critérios estatísticos para seleção do melhor modelo. As análises evidenciaram que o modelo de Halsey foi o mais adequado para as isotermas de dessecção em todas as temperaturas estudadas, com valores de R^2 maiores que 90%, valores de P menores que 10% e SE bem próximo de zero, com distribuição aleatória para todas as temperaturas. Por isso, este modelo foi utilizado para calcular o calor isostérico integral de dessecção, o qual apresentou comportamento inversamente proporcional entre aumento do teor de água e redução do seu valor, variando de 2365,59 a 2736,26 KJ Kg⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Calor isostérico de equilíbrio. Secagem. Modelagem matemática. Equilíbrio higroscópico.

ABSTRACT

Dedo de Moça pepper (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) is an abundant and accessible source of vitamins, minerals, and fiber. It is characterized due to its high-water content after harvesting and extraction, making it susceptible to deterioration. In this sense, studies about isotherms of desorption are essential in the drying process to help increase the seed lifespan and promote better conditions for handling, transport, and storage. Therefore, this paper aimed to determine the isotherms of desorption of Dedo de Moça pepper seeds under air temperatures at 30 °C, 40 °C, 50 °C, and 60 °C, and at equilibrium relative humidity from 11.22% to 97.26%, as well as measure the values of the integral isosteric heat of desorption considering the water content. The isotherm was determined by the static gravimetric method with saturated saline solutions. Different mathematical models were adjusted by nonlinear regression based on statistical criteria to selecting the best model. Analyzes showed that the Halsey model was the most suitable for the isotherms of desorption under all temperatures studied with all R^2 values greater than 90%, P values less than 10%, and SE values really close to zero with random distribution under all temperatures. Therefore, Halsey model was used to calculate the integral isosteric heat of desorption, which showed an inversely proportional behavior between the increase in water content and the decrease in its value, ranging from 2365.59 to 2736.26 kJ kg⁻¹.

KEYWORDS: Dedo de Moça pepper, Desorption, Drying, Isosteric heat.

2.1 INTRODUÇÃO

A pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) é uma fonte abundante e barata de vitaminas, minerais e fibras, sendo naturalmente rica em ácido ascórbico, carotenoides da provitamina A, tocoferóis, flavonoides e ácidos fenólicos e capsaicina, que é o componente mais importante, atuando como poderosos compostos antioxidantes, neutralizando os radicais livres no corpo humano, reduzindo, assim, o risco de doenças como artrite, doenças cardiovasculares, câncer, além de atrasar o processo de envelhecimento (Moraes et al., 2013).

Na indústria de alimentos, as sementes são consideradas subproduto no processamento dos frutos, têm a característica de apresentar altos teores de água após a colheita e extração, justificado por seu fruto ser carnoso (Silva et al., 2015), tornando-a suscetível à deterioração (Moraes et al., 2013). Por isso, manusear corretamente essas sementes é a chave fundamental para minimizar seus danos químicos, físicos e nutricionais durante o pré-processamento, sobretudo na fase de secagem, a fim de aumentar sua vida útil e melhorar seu manuseio, transporte e condições de armazenamento (Oliveira et al., 2012).

O processo de dessorção das sementes é um método de redução do teor de água com o objetivo de inibir suas atividades metabólicas e o desenvolvimento de microrganismos responsáveis por sua deterioração. E essa redução, em teores adequados, auxilia na preservação de características fisiológicas como germinação e vigor no período do armazenamento, mantendo o máximo de suas características químicas, físicas e nutricionais (Rodvalho et al., 2015).

Segundo Alexandre et al. (2007), a intensidade e a taxa de deterioração são diretamente influenciadas pela atividade da água. Os produtos, quando expostos a uma

determinada umidade, reagem no sentido de ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente, o mesmo ocorrendo quando a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala à pressão de vapor da água do ar que o envolve.

A secagem consiste em alcançar o teor de água de equilíbrio, obtido quando a pressão parcial de vapor de água nas sementes se iguala à pressão do ar que a envolve, (Corrêa et al., 2005) atingindo o equilíbrio higroscópico, ponto este em que não há umedecimento nem secagem das sementes, sendo um dos objetivos principais da secagem atingir o equilíbrio higroscópico.

O equilíbrio higroscópico depende de alguns fatores como umidade relativa do ar, temperatura, composição química das sementes, histerese e danos mecânicos. Conhecer bem esses fatores e algumas relações existentes entre as sementes, a temperatura e a umidade relativa do ar é fundamental para amenizar possíveis alterações físicas, químicas, microbiológicas e fisiológicas durante o armazenamento (Silva et al., 2015).

Pode-se então entender teor de água de equilíbrio da semente como a umidade correspondente ao equilíbrio entre as pressões de vapor da água na semente e no ar de secagem (meio em que se encontra). Esse parâmetro determina o menor teor de água que a semente pode atingir dentro das condições em que se encontra (temperatura e umidade relativa do ar), e também com qual o valor o produto pode ser armazenado por períodos predeterminados, sem que possam ocorrer deteriorações como queima da massa seca pelo metabolismo da semente ou proliferação de microrganismo. Este teor de umidade varia de acordo com o produto, as das sementes de pimenta têm sua faixa ótima para o armazenamento compreendida entre 11 e 13% (b.u.) (Andrade et al., 2006).

Outro parâmetro trabalhado e de grande importância durante o processo de dessecção é o de atividade de água (A_w). Para Anselmo et al. (2006), a atividade da água de um produto é definida como a medida da quantidade de moléculas de água livres ou ativas, geralmente obtidas em relação à pressão de vapor da água pura, sendo seu valor equivalente ao da umidade relativa do ar, embora sejam conceitos distintos. Segundo os mesmos autores, conhecer seu valor é de vital importância para prever reações químicas e enzimáticas, desenvolvimento de microrganismos, auxiliando a

propor sistemas adequados de embalagem e modelagens matemáticas aplicadas às isotermas de sorção.

A dependência do teor de água de equilíbrio de determinado produto à atividade de água e à temperatura de equilíbrio pode ser expressa por equações matemáticas, denominadas isotermas de sorção ou curvas de equilíbrio higroscópico (Corrêa et al., 2014).

Essas curvas de isotermas de sorção, representadas por modelos ajustados aos dados experimentais, podem ser teóricas, empíricas ou semiempíricas. Os modelos mais utilizados para isotermas de dessecamento de sementes são os de Henderson, Copace, Halsey, Chung Pfof, Oswin, Peleg, Smith, Halsey, entre outros. Por consequência, as características mais importantes do método a ser utilizado estão ligadas à manutenção da temperatura constante, medição precisa do teor inicial de umidade, manutenção da umidade relativa desejada em torno da amostra, ao equilíbrio e ao maior número de repetições (Jangam, 2010).

O estudo dessas curvas de isotermas a partir do processo de secagem é fundamental para manejar adequadamente o produto visando à manutenção do teor de água até níveis recomendados para um armazenamento que garanta a qualidade e a estabilidade das sementes, melhorias nas embalagens, transporte e longevidade dos grãos (Botelho et al., 2018).

Além da importância dos estudos das isotermas de dessecamento, também é fundamental compreender as propriedades termodinâmicas da água e calcular as demandas da energia associadas à transferência de calor e massa em sistemas biológicos (Júnior et al., 2020). Defende-se que o conhecimento dessas propriedades auxilia na análise para projeção e dimensionamento de equipamentos nos processos de preservação do produto, visto que fornecem informações relativas à energia necessária para esses procedimentos (Corrêa et al., 2010).

Entre as propriedades termodinâmicas, foi calculado o calor isostérico integral de dessecamento, parâmetro fundamental nas pesquisas com secagem e armazenamento de produtos agrícolas, por estimar as necessidades energéticas do processo de secagem, fornecendo dados sobre o estado da água no produto. Seu valor é utilizado para estimar a quantidade mínima de calor requerida para remover uma quantidade de água e permitir algumas deduções sobre a microestrutura e as mudanças físicas que ocorrem

na superfície dos alimentos, sendo possível ter uma ideia sobre a demanda energética nos processos de desidratação e secagem de materiais biológicos (Costa et al., 2013).

Considerando a importância do estudo dessa propriedade, podem ser encontrados na literatura estudos para diferentes produtos agrícolas como sementes de amendoim (*Arachis hypogaea L*) (Goneli et al., 2017), grãos de feijão danificados (Corrêa et al., 2017), grãos de milho (Oliveira et al., 2013), sementes de tamarindo (Júnior et al., 2020), frutos de crambe (Costa et al., 2013) e grãos de pimenta bode (Rodvalho et al., 2015).

Considerando a importância de conhecer as características higroscópicas das sementes e a carência de estudos com a pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*), objetivou-se neste trabalho determinar e ajustar diferentes modelos matemáticos às isotermas de dessecamento das sementes para diferentes condições de temperatura e atividade de água, bem como determinar e avaliar o calor isostérico integral em função do teor de água de equilíbrio e da temperatura.

2.2 Material e Métodos

O experimento de dessecamento foi conduzido no Laboratório de preparo de amostras, localizado no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia Goiano (IF Goiano), Campus da cidade de Ceres, 15.3514° S, 49.5959° W, Estado de Goiás, região Centro-Oeste do Brasil, no período de março a julho de 2020.

2.2.1 Preparo das amostras

Os frutos de pimenta dedo de moça cultivada em campo foram coletados na produção do Campus Ceres do IF Goiano, em dezembro de 2019. Os frutos foram colhidos quando apresentavam uma coloração laranja-avermelhada, indicando maturidade de colheita (Henz & Moretti, 2008).

As sementes foram extraídas após, a colheita dos frutos, no laboratório de preparo de amostras a seco, de forma manual, com auxílio de estilete e pinça. Em seguida, as sementes permaneceram em repouso em local ventilado com temperatura e

umidade relativa ambientes por 12 h para redução da água superficial. Foram coletados aproximadamente 2,7 kg de frutos para a extração de 0,72 kg de sementes, com teor de água inicial após o período de repouso de 141% (b.s.).

2.2.2 Preparo das soluções salinas saturadas

O controle do teor de água de equilíbrio do ar dentro de recipientes herméticos com capacidade de 750 ml foi feito por meio de seis diferentes soluções de sais saturadas e água deionizada. As soluções foram mantidas em banho-maria com temperatura controlada a 80 °C para que o teor de água de equilíbrio do ar não fosse alterado nas temperaturas utilizadas no experimento de dessorção.

A adição do sal foi cessada, quando se observou presença de precipitados no béquer, indicando supersaturação da solução. A quantidade utilizada de sais variou entre 25 e 100 g para LiCl , MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl , KCl e K_2SO_4 , tendo sido utilizados de 150-200 mL de água deionizada (Tabela 1).

Tabela 1. Quantidade de sal (g) e de água deionizada (mL) utilizadas para preparo das soluções salinas

Sais	Quantidade de água (mL)	Quantidade de sal (g)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2^{(1)}$	200	30
$\text{MgCl}_2^{(2)}$	200	25
$\text{LiCl}^{(3)}$	150	85
$\text{KCl}^{(4)}$	200	80
$\text{K}_2\text{SO}_4^{(5)}$	200	100
$\text{NaCl}^{(6)}$	200	60

¹Nitrato de Magnésio; ²Cloreto de Magnésio; ³Cloreto de Lítio; ⁴Cloreto de Potássio; ⁵Sulfato de Potássio Anidro; ⁶Cloreto de Sódio.

Fonte: Souza (2016).

Variando a atividade de água entre 0,1122 e 0,9726 (Tabela 2).

Tabela 2. Atividade de água (A_w), em decimal, das soluções salinas saturadas nas temperaturas controladas 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C

T (°C)	Sais					
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2^{(1)}$	$\text{MgCl}_2^{(2)}$	$\text{LiCl}^{(3)}$	$\text{KCl}^{(4)}$	$\text{K}_2\text{SO}_4^{(5)}$	$\text{NaCl}^{(6)}$
30°C	0,5253	0,3232	0,1126	0,8373	0,9726	0,7521
40°C	0,5059	0,3130	0,1125	0,8055	0,9670	0,7342
50°C	0,4884	0,3038	0,1123	0,7768	0,9617	0,7177
60°C	0,4725	0,2953	0,1122	0,7507	0,9568	0,7026

¹Nitrato de Magnésio; ²Cloreto de Magnésio; ³Cloreto de Lítio; ⁴Cloreto de Potássio; ⁵Sulfato de Potássio Anidro; ⁶Cloreto de Sódio.

Fonte: Souza (2016).

Os valores das atividades de água de equilíbrio do ar conseguidos com as soluções salinas saturadas foram obtidos das equações de atividade de água específica de cada sal (Chenlo et al., 2005) (Tabela 3).

Tabela 3: Equações de regressão linear de sais para predição de atividade de água

Sal	Equação de regressão Linear	R ²	Equação
L ₁ Cl	$\text{Ln}(Aw)=(500,95/T) -3,85$	0,976	(1)
M ₂ Cl ₂	$\text{Ln}(Aw)=(303,35/T) -2,13$	0,995	(2)
M ₆ (NO ₃) ₂	$\text{Ln}(Aw)=(356,60,95/T) -1,82$	0,987	(3)
N _a Cl	$\text{Ln}(Aw)=(228,92/T) -1,04$	0,967	(4)
KCl	$\text{Ln}(Aw)=(367,58,95/T) -1,39$	0,961	(5)
K ₂ SO ₄	$\text{Ln}(Aw)=(55,26/T) -0,21$	0,985	(6)

Em que, T- temperatura absoluta; Aw- umidade relativa em decimal (dentro do recipiente hermético, contendo as três repetições).

Fonte: Labuza et al. (1985)

2.2.3 Determinação do teor de água de dessecção

Para avaliar os experimentos de dessecção, foram utilizados quatro níveis de temperatura do ar 30, 40, 50, 60 °C em câmara tipo B.O.D de circulação de ar, pelo método estático gravimétrico. Em cada temperatura, foram colocadas seis recipientes de vidro herméticos com capacidade de 750 mL cada. Cada recipiente continha uma solução salina com diferentes, Tabela 2, com três cadinhos de plástico com capacidade de 28 mL, cada um contendo, aproximadamente, 1g da amostra de sementes de pimenta dedo de moça.

O produto foi pesado em balança de precisão de quatro casas decimais, diariamente, até atingir uma variação de 0,001 g, ou seja, até que a massa do produto se fixasse, atingindo o equilíbrio higroscópico das sementes dedo de moça, com a temperatura e o teor de água de equilíbrio estabelecidos (Chenlo et al., 2005).

A determinação do teor de água (% base seca) das sementes, antes e depois do equilíbrio higroscópico, foi feita pelo método da estufa de circulação forçada de ar a 105 ± 1 °C por 24 h, utilizando quatro repetições, como recomendado por ASAE (2000).

2.2.4 Procedimento estatístico

Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos matemáticos utilizados por diversos pesquisadores em diferentes produtos vegetais para representar o fenômeno de dessecção de sementes, alguns representando efeito da atividade de água com o teor de água, outros com o efeito da temperatura (Tabela 4).

Tabela 4: Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de higroscopicidade das sementes de pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*)

Designação do modelo	Modelo		Referência
Halsey	$Ue = X_m \cdot (-\log(Aw))^n$	(7)	(Silva et al., 2015)
Socorro	$Ue = a - (1/b) \cdot \ln(1/Aw) - 1$	(8)	(Rodvalho, 2015)
Peleg	$Ue = k_1 \cdot Aw^{n_1} + k_2 \cdot Aw^{n_2}$	(9)	(Santos, 2020)
Smith	$Ue = a - (b \cdot T) - c \cdot \log(1 - Aw)$	(10)	(Silva et al., 2015)
Corrêa	$Ue = 1 / (a \cdot T^b + Aw^c)$	(11)	(Silva et al., 2015)
Copace	$Ue = \exp(a - (b \cdot T) + (c \cdot Aw))$	(12)	(Corrêa, 2014)
Henderson	$Ue = [\log(1 - Aw) / (-a \cdot T)]^{1/c}$	(13)	(Costa et al., 2013)
Henderson modificado	$Ue = [\log(1 - Aw) / (-a \cdot (T + b))]^{1/c}$	(14)	(Santos et al., 2020)
Sabbah	$Ue = (a \cdot Aw^b) / (T^c)$	(15)	(Andrade et al., 2017)
Sigma Copace	$Ue = \exp(a - (b \cdot T) + (c \cdot \exp(Aw)))$	(16)	(Santos, 2020)
Iglesias e Chirife	$Ue = a \cdot (Aw / (1 - Aw)) + b$	(17)	(Gálvez et al., 2008)
Oswin	$Ue = a \cdot (Aw / (1 - Aw))^b$	(18)	(Ramos et al., 2017)

Ue: Teor de água de equilíbrio, % b.s; Aw: Atividade de água, em decimal; T: Temperatura, °C; a, b, c, X_m, n, k₁, k₂: coeficientes que dependem do produto.

Os parâmetros dos modelos teóricos e empíricos foram obtidos por análise de regressão não linear, com interação pelo método Gauss Newton (Corrêa et al., 2014), considerando a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando o nível de 5% de significância.

Para verificar o grau de ajuste dos modelos, foram consideradas as magnitudes do erro médio relativo (P) (Equação 19) inferior a 10%, do desvio padrão da estimativa (SE) (Equação 20) quanto mais próximo de zero melhor, e coeficiente de determinação (R²) mais próximo da magnitude.

$$P = (100/n) \cdot \sum(|Y - \hat{Y}| / Y) \quad (19)$$

$$SE = \sqrt{\sum(Y - \hat{Y})^2 / GLR} \quad (20)$$

Além desses parâmetros, foram utilizados os critérios de informação de Akaike (AIC) (Equação 21) e o critério de informação bayesiano de Schwarz (BIC) (Equação 22) para auxiliar na 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 o melhor (Júnior et al., 2020). Seu valor é empregado para comparar modelos não aninhados ou quando estão sendo comparados três ou mais modelos.

O BIC também pondera o grau de parametrização do modelo, sendo um critério inusual, cujo ajustamento está intensamente relacionado com a magnitude do tamanho da amostra. Em relação à penalização aplicada na quantidade de

parâmetros, ela será mais rígida que o AIC para amostras pequenas. Menores valores de AIC e BIC significam melhores ajustes (Akaike, 1974).

$$AIC = -2.\log(Lp)+2[(p+1)+1] \quad (21)$$

$$BIC=-2.\log(Lp)+[(p+1)+1]\log(n) \quad (22)$$

Em que: P – erro médio relativo em %; SE – erro médio estimado; n – número de casos; p-número de parâmetros; log(Lp) o valor do logaritmo da função de verossimilhança considerando as estimativas dos parâmetros; Y – valor experimental; \hat{Y} – valor estimado; e GLR – grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo).

Segundo Corrêa et al. (2014), a seleção do modelo para prever a isoterma de dessorção pelo critério da distribuição do comportamento dos resíduos deve apresentar os valores residuais próximos à faixa horizontal, em torno de zero, e não formar figuras definidas, nem 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.

2.2.5 Cálculo do calor isostérico integral de sorção

O calor latente de vaporização da água livre (KJ kg^{-1}), temperatura de equilíbrio ($^{\circ}\text{C}$), foi calculado utilizando a temperatura média ($^{\circ}\text{C}$), na faixa em estudo, pela seguinte equação:

$$L' = 2502,2 - 2,39.T \quad (23)$$

O calor isostérico líquido de sorção (Δh_{st}) para cada teor de água de equilíbrio utilizou a equação de Clausius-Clapeyron (Iglesias & Chirife, 1976):

$$(\partial \ln(A_w)) / (\partial T) = (\Delta h_{st}) / (R.T^2 . a.b.s) \quad (24)$$

Em que:

T_{abs} :temperatura absoluta, K

Δh_{st} calor isostérico líquido de sorção, kJ kg^{-1}

R: constante universal dos gases para o vapor de água $8,314 \text{ KJ kmol}^{-1}\text{k}^{-1}$

Integrando a Equação 24 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção seja independente da temperatura, para cada teor de água de equilíbrio, obteve-se a expressão (Wang & Brennan, 1991):

$$\ln(A_w) = -(\Delta h_{st}/R).(1/T_{abs}) + C \quad (25)$$

Em que:

C: coeficiente do modelo.

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

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L' = a. \exp(-b.U_e) + L' \quad (26)$$

Em que:

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

a, b: coeficientes do modelo

Foi considerada 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) (Equação 19).

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Isotermas de dessorção

Para o alcance dos teores de água de equilíbrio para o processo de dessorção das sementes da pimenta dedo de moça, foram gastos 23 dias para a temperatura de 30 °C e umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,26% e 97,26%, 11 dias para temperatura de 40 °C com umidade relativa de 11,25% e 96,70%, 8 dias para 50 °C

variando a atividade de água entre 11,23% e 96,17% e 10 dias para 60° C com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,22% e 95,98% (Tabela 5).

Tabela 5: Tempo (dias) para determinação do equilíbrio higroscópico (Ue) das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60°C e atividade de água (Aw) do ar entre 11,22 e 97,26%

Ue(decimal)(b.s.)		30°C		40°C		50°C		60°C	
		Aw(decim al)	Tempo (dias)	Aw(decim al)	Tempo (dias)	Aw(decim al)	Tempo (dias)	Aw(decim al)	Tempo (dias)
0,75±	0,15	0,1126	23	0,1125	11	0,1123	10	0,1122	8
0,80±	0,18	0,3232	23	0,3130	11	0,3038	10	0,2953	8
0,85±	0,12	0,5253	23	0,5059	11	0,4884	10	0,4725	8
0,90±	0,27	0,7521	23	0,7342	11	0,7177	10	0,7026	8
0,92±	0,30	0,8373	23	0,8055	11	0,7768	10	0,7507	8
0,95±	0,35	0,9726	23	0,9670	11	0,9617	10	0,9598	8

Observa-se que, nas temperaturas mais elevadas e com menores valores de atividade de água, foram obtidos teores de equilíbrio higroscópico com maior rapidez, resultado comum quando se trabalha com dessorção de produtos agrícolas, fato evidenciado também por (Silva et al., 2015) trabalhando com isotermas de dessorção das sementes de pimenta (*Capsicum chinense* L.), com faixa de temperatura de 10 a 40 °C e atividade de água de 0,213 a 0,975. Sousa et al. (2016), estudando isotermas de dessorção dos grãos de arroz vermelho em casca, pelo método estático para as temperaturas de 10, 20, 30 e 40 °C e atividade de água para cada temperatura, entre 0,1115 e 0,843, também verificaram que para uma mesma temperatura, variando a atividade de água, obtiveram aumento sensível no teor de água de equilíbrio, o que também pode ser observado com as sementes de pimenta dedo de moça (Tabela 5).

Segundo Samapundo et al. (2007), esse comportamento pode ser explicado pela redução da quantidade de sítios ativos para ligação da água como consequência das mudanças físicas e químicas induzidas nas sementes pela temperatura, possibilitando assim uma correspondência diretamente proporcional entre a redução da água disponível no ar ambiente de sorção e o tempo para alcance do equilíbrio higroscópico.

Em relação ao ajuste dos modelos matemáticos aos teores de água obtidos nos processos de dessorção das sementes de pimenta dedo de moça, observa-se que, entre os modelos que têm a variável temperatura em sua composição, apenas o modelo empírico Henderson modificado apresentou todos os critérios estatísticos favoráveis à sua recomendação, sendo R² equivalente a 90,31%, P equivalente a 3,99 e SE equivalente a 0,0474 (Tabela 6).

Os demais modelos apresentaram valores de P e SE próximos a zero e distribuição aleatória dos resíduos, porém valores de R^2 inferiores a 90% (Tabela 6).

Nesse caso, como somente um modelo foi satisfatório, não se fez necessário calcular os valores de AIC e BIC, já que são calculados somente para os modelos que apresentaram os demais critérios satisfatórios como critérios de melhores ajustes.

O modelo de Henderson modificado já foi ajustado para isotermas de dessorção de diversos outros tipos de produtos, como sementes de uva (Bracht et al., 2015), sementes de algodão (Oliveira et al., 2013), grãos de feijão verde (Oliveira et al., 2004) e grãos de milho (Santos et al., 2020).

Tabela 6: Parâmetros, coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo P(%), erro médio estimado (PE), distribuição dos resíduos (Dist), AIC e BIC dos modelos ajustados aos teores de água para isotermas de dessorção das sementes de pimenta dedo de moça, modelos que têm a temperatura como variável independente (30, 40, 50 e 60 °C)

Modelos	Parâmetros	R^2 (%)	P(%)	SE	AIC	BIC	Dist.
Copace	a 0,466840* b 0,000181 ^{ns} c 0,504943*	84,88	5,3772	0,0592	-62,81	-58,10	Al
Corrêa	a 1838304,82 ^{ns} b -5,35359* c -0,14778*	88,75	3,0147	0,0510	-69,91	-65,20	Al
Henderson	a -0,14778* b 5,49886*	89,39	4,0819	0,0496	-73,31	-69,78	Al
Henderson modificado	a 5,49886 ^{ns} b 121,135 ^{ns} c 6,60776*	90,31	3,9995	0,0474	-73,49	-69,78	Al
Sabaah	a 0,38839 ^{ns} b 0,14400* c -0,23579 ^{ns}	88,48	3,7986	0,0516	-65,51	-60,80	Al
Sigma Copace	a -0,69857* b -0,00327 ^{ns} c 0,20762 ^{ns}	81,96	5,9724	0,0646	-58,57	-53,86	Al
Smith	a 0,440340* b -0,00839* c 0,03040 ^{ns}	79,02	5,9832	0,0618	-58,57	-53,86	Al

*Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; ^{ns}Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, distribuição dos resíduos aleatória; Te, distribuição dos resíduos tendenciosa.

Entre os modelos que não têm a temperatura do ar como uma variável direta, o modelo de Iglesias-Cherifi apresentou, para 30 °C, valor de R^2 igual a 90,13, de P equivalente a 1,351 e de SE igual a 0,017. Já para 60 °C, valor de R^2 igual a 93,04, de P equivalente a 2,241 e de SE igual 0,036, com distribuição aleatória dos resíduos, porém valores de R^2 inferiores a 90% para 40 °C e 50 °C (Tabela 7). Já o modelo de Oswin e Socorro obteve todos os critérios satisfatórios para 40 e 50 °C e valores inadequados de R^2 para 30 e 60 °C (Tabela 7).

O modelo Peleg apresentou os menores valores de P e SE em comparação com os demais modelos para todas as temperaturas, apresentando distribuição aleatória dos resíduos para todas as temperaturas estudadas, porém os valores dos coeficientes k_1 , n_1 , k_2 e n_2 não foram significativos.

Segundo Peleg (1993), para que o modelo de Peleg possa ser recomendado, valores de $n_1 < 1$ e $n_2 > 1$, Tabela 5, é possível analisar uma discrepância desses valores para as temperaturas de 30 e 50°C, além de os outros coeficientes não serem significativos pelo programa compilado.

Assim, a equação que apresentou todos os critérios favoráveis para recomendação da isoterma de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça, ou seja, valor de P menor que 10%, valor de SE próximo de zero e R^2 próximo da unidade, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, com umidade relativa de equilíbrio do ar entre 11,25% e 97,26%, foi o modelo de Halsey (Tabela 7).

O modelo de Halsey é considerado um modelo empírico, ou seja, não há uma interpretação biológica para as estimativas dos parâmetros encontrados, e a utilidade desse modelo é dada para ajustar isotermas sigmoidais (Oliveira et al., 2011).

Tabela 7: Parâmetros, coeficientes de determinação (R^2), erro médio relativo P(%), erro médio estimado (PE), distribuição dos resíduos (Dist), AIC e BIC dos modelos ajustados aos teores de água para isoterma de dessecção das sementes da pimenta dedo de moça, dos modelos que não têm a variável temperatura (30, 40, 50 e 60° C)

Modelos	T(°C)	Parâmetros	R^2 (%)	P(%)	SE	AIC	BIC	Dist.
Halsey	30	Xm 0,62220* n -0,04019*	94,80	1,0441	0,0124	-33,85	-34,47	Al
	40	Xm 0,88094* n -0,02812*	96,45	0,5728	0,0094	-37,17	-37,79	Al
	50	Xm 0,86192* n -0,04533*	99,01	0,4982	0,0076	-39,71	-40,33	Al
	60	Xm 0,91651* n -0,04875*	92,75	1,9705	0,0373	-26,32	-26,94	Al
Iglesias	30	a 0,00288* b 0,62742*	90,13	1,3516	0,0170	-29,99	-30,62	Al
	40	a 0,00319* b 0,88468*	88,75	0,9649	0,0167			Al
	50	a 0,00527* b 0,86860*	75,24	2,5364	0,0380			Te
	60	a 0,00202* b 0,94087*	93,04	2,2417	0,0366	-20,85	-21,47	Te
Oswin	30	a 0,63612* b 0,03125*	89,25	1,5976	0,0178			Al
	40	a 0,89448* b 0,021672*	92,00	0,9733	0,0141	-32,28	-32,91	Al
	50	a 0,88269* b 0,03573*	99,23	0,4617	0,0067	-41,25	-41,88	Al
	60	a 0,94248* b 0,04064*	88,24	2,7624	0,0471			Al
Peleg	30	k1 0,11379* n1 8,81336 ^{ns} k2 0,63845* n2 0,02064 ^{ns}	98,98	0,4414	0,0055	-39,66	-40,69	Al
	40	k1 0,90091* n1 0,01846 ^{ns} k2 0,09992* n2 8,47822 ^{ns}	99,33	0,2497	0,0041	-43,19	-44,24	Al
	50	k1 0,11939* n1 4,87572* k2 0,89668* n2 0,03822*	99,72	0,2523	0,0040	-43,28	-44,33	Al
	60	k1 0,97517* n1 0,04027 ^{ns} k2 0,31198* n2 44,49443 ^{ns}	99,28	0,6922	0,0117	-37,22	-38,26	Al
Socorro	30	a 0,63720* b 49,96317*	87,57	1,7099	0,0191			Al
	40	a 0,89512* b 51,34892*	91,03	1,0268	0,0149	-31,59	-32,22	Al
	50	a 0,88415* b 31,12838*	98,76	0,5933	0,0085	-38,35	-38,97	Al
	60	a 0,94644* b 25,2160*	85,98	3,0293	0,0519			Al

*Significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; ^{ns}Não significativo a 5% de intervalo de confiança pelo teste t; Al, distribuição dos resíduos aleatória; Te, distribuição dos resíduos tendenciosa.

Diante do exposto, é possível analisar que Henderson modificado e Halsey apresentaram todos os parâmetros significativos, ou seja, valores de R^2 maiores que 90%, de P menores que 10% e de SE bem próximos de zero, com distribuição aleatória para todas as temperaturas, para representar as isotermas de dessecção para as sementes

de pimenta dedo de moça nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C e umidade relativa entre 0,1122 e 0,9726. Porém o modelo de Halsey foi o que melhor representou o fenômeno estudado, pois apresentou valores de R^2 mais próximos da unicidade, valores de P, SE, AIC e BIC mais próximos de zero, em comparação com Henderson modificado (Tabela 8). Por consequência, o modelo de Halsey foi o escolhido para representar as isotermas de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça nas condições estudadas.

Tabela 8: Parâmetros estatísticos do melhor modelo escolhido (Halsey) para prever o fenômeno de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça

Modelo	T°C	Parâmetros	R^2 (%)	P(%)	SE	AIC	BIC	Dist.
Halsey	30	Xm 0,622* n -0,040*	94,80	1,0441	0,0124	-33,85	-34,47	Al
	40	Xm 0,880* n -0,028*	96,45	0,5728	0,0094	-37,17	-37,79	Al
	50	Xm 0,861* n -0,045*	99,01	0,4982	0,0076	-39,71	-40,33	Al
	60	Xm 0,916* n -0,048*	92,75	1,9705	0,0373	-26,32	-26,94	Al

Na Figura 1, é possível analisar o comportamento dos resíduos do melhor modelo escolhido para representar as isotermas de dessecção (1a), e na Figura 1b, o comportamento de um dos piores modelos, o modelo de Smith.

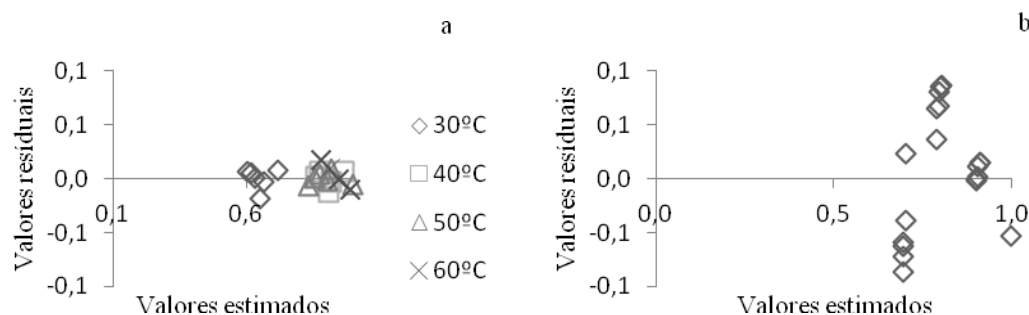


Figura 1: Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Halsey (a) para as isotermas de dessecção em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C) e umidade de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%). Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo de Smith (b) para as isotermas de dessecção em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60° C) e umidade de equilíbrio do ar (11,22% e 97,26%)

As curvas de dessecção mantiveram o formato tipo II, segundo a classificação de Brunauer et al. (1938), por observar três regiões distintas (Figuras 2a, 2b, 2c e 2d). A primeira região côncava (A_w entre 0,1 e 0,3), a segunda região com comportamento um pouco mais linear (A_w entre 0,3 e 0,8) e a terceira região convexa (A_w acima de 0,8) representa a água livre.

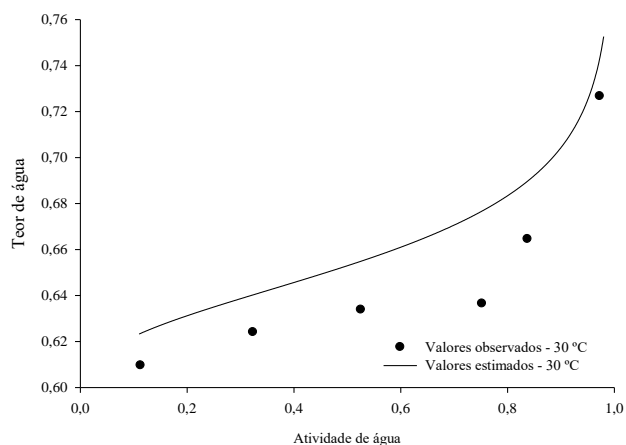


Figura 2a: Isoterma de desorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 30°C e teor de água de equilíbrio do ar (0,1122 e 0,9726)

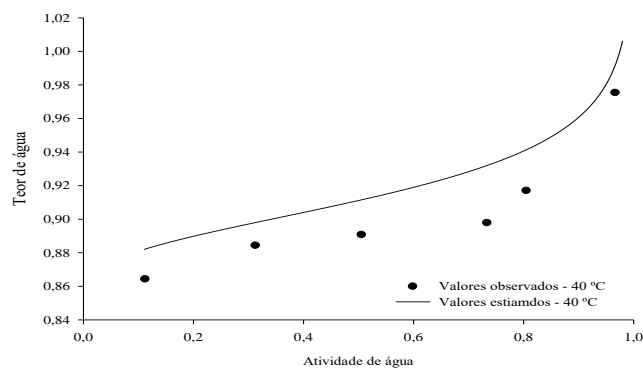


Figura 2b: Isoterma de desorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 40°C e teor de água de equilíbrio do ar (0,1122 e 0,9726)

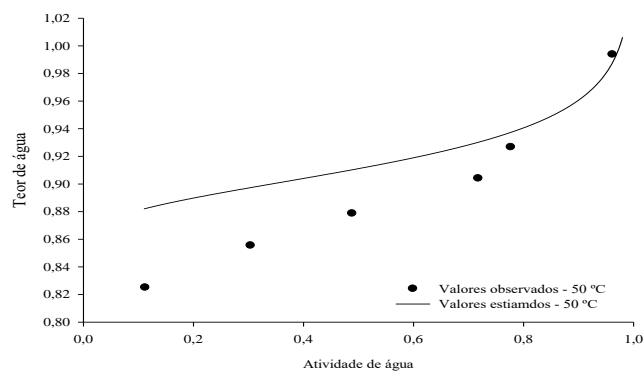


Figura 2c: Isoterma de desorção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 50°C e teor de água de equilíbrio do ar (0,1122 e 0,9726)

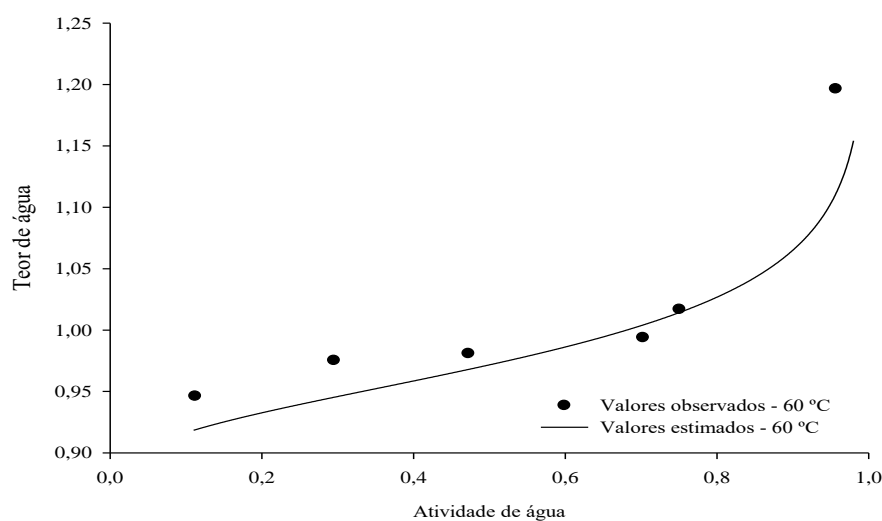


Figura 2d: Isoterma de dessecção estimada pelo modelo de Halsey, ajustados aos dados observados do teor de água das sementes de pimenta dedo de moça para temperatura de 60°C e teor de água de equilíbrio do ar (0,1122 e 0,9726)

2.3.2 Calor isostérico integral de dessecção (Q_{st})

Para esse cálculo, foi utilizado o modelo de Halsey (7), que obteve os melhores ajustes aos dados experimentais das isotermas de dessecção, tendo apresentado coeficiente de determinação (R^2) próximo da unidade, erro médio relativo (P) abaixo de 10% e erro médio estimado (SE) bem próximo de zero, com distribuição considerada aleatória para todas as temperaturas.

Os valores do calor isostérico integral de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, foram obtidos a partir dos ajustes do modelo de Halsey (7), variando de 2365,59 a 2736,26 KJ kg^{-1} , para os teores de água de equilíbrio entre 1,11 e 0,62 b.s.(Figuras 3a, 3b, 3c e 3d).

É possível observar nas Figuras 3a, 3b, 3c e 3d que o aumento do teor de água configura uma redução dos valores de calor isostérico integral de dessecção, que foram superiores ao calor latente de vaporização da água livre (L'), os quais variaram de 2358 a 2430,5 KJ kg^{-1} .

Segundo Rodvalho et al. (2015), este comportamento indica que a energia de ligação entre a água e os sítios de sorção da semente é maior que a energia de ligação entre as moléculas de água, obtendo um comportamento de aproximação dos valores de Q_{st} e L' com teores de água mais elevados, indicando presença de água livre nas sementes. Idêntico comportamento foi observado pelo autor trabalhando com semente

de pimenta bode nas temperaturas do ar de 30, 35 e 40 °C e teor de água de equilíbrio entre 0,1054 e 0,9727.

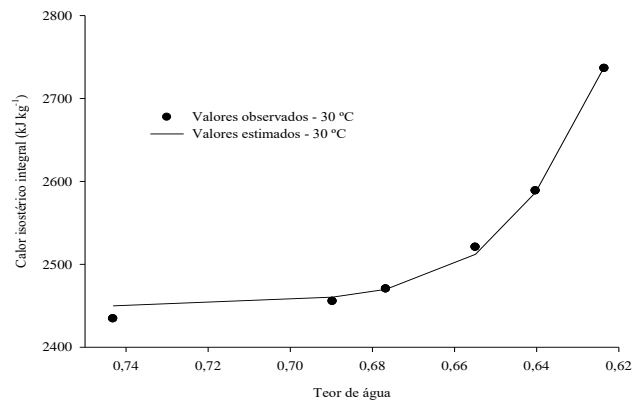


Figura 3a: Valores experimentais e estimados do calor isotérmico integral de dessorção (Q_{st}) para temperatura de 30 °C, em função do teor de água de equilíbrio (U_e) das sementes de pimenta dedo de moça

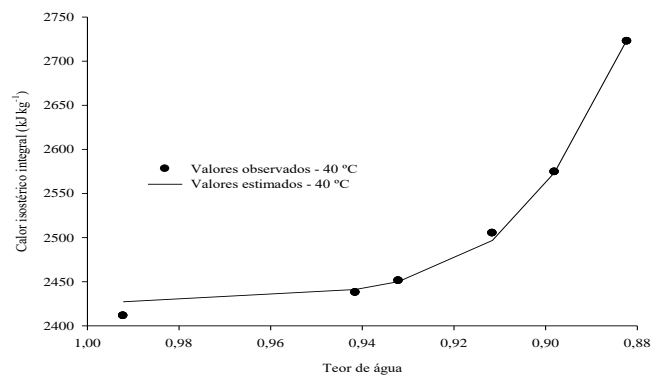


Figura 3b: Valores experimentais e estimados do calor isotérmico integral de dessorção (Q_{st}) para temperatura de 40 °C, em função do teor de água de equilíbrio (U_e) das sementes de pimenta dedo de moça

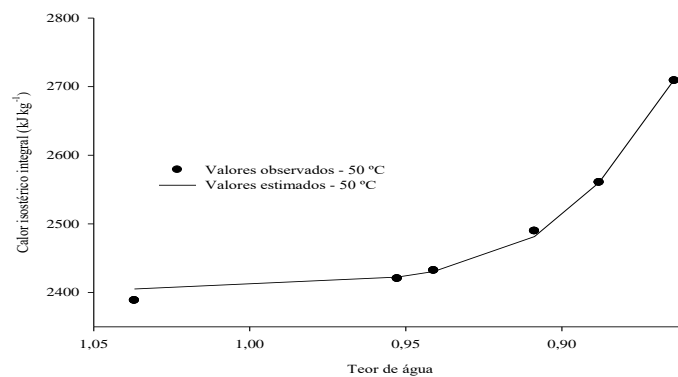


Figura 3c: Valores experimentais e estimados do calor isotérmico integral de dessorção (Q_{st}) para temperatura de 50 °C, em função do teor de água de equilíbrio (U_e) das sementes de pimenta dedo de moça

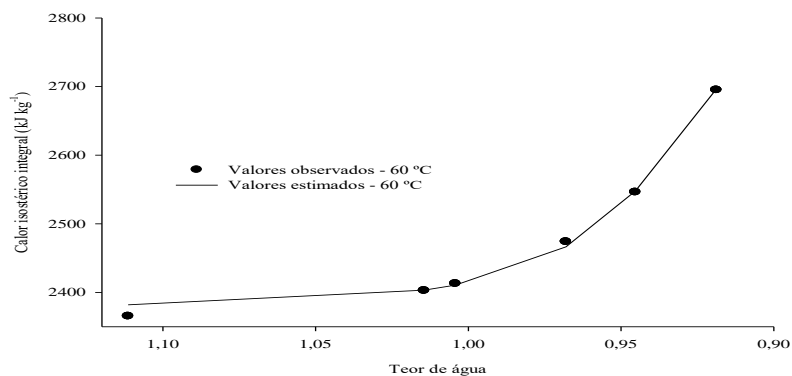


Figura 3d: Valores experimentais e estimados do calor isotérmico integral de dessorção (Q_{st}) para temperatura de 60 °C, em função do teor de água de equilíbrio (U_e) das sementes de pimenta dedo de moça

As equações do calor isotérmico integral de dessorção apresentaram ajustes satisfatórios, R^2 acima de 99% para todas as temperaturas, P menor que 10% e SE reduzidos conforme Tabela 9.

Tabela 9: Ajuste da equação do calor isotérmico integral de dessorção (Q_{st}) para as sementes de pimenta dedo de moça, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C

Temperatura (°C)	Equação		R^2 (%)	P (%)	SE
30	$Q_{st} = 441,95 \cdot \exp(-3,217 \cdot U_e) + 2430,50$	(28)	99,46	0,7758	8,3124
40	$Q_{st} = 455,21 \cdot \exp(-3,199 \cdot U_e) + 2406$	(29)	99,50	0,7894	8,1736
50	$Q_{st} = 468,57 \cdot \exp(-3,209 \cdot U_e) + 2383,7$	(30)	99,75	0,7943	8,3839
60	$Q_{st} = 468,57 \cdot \exp(-3,209 \cdot U_e) + 2383$	(31)	99,54	0,7992	8,1974

2.4 Conclusão

O modelo de Halsey foi o melhor modelo recomendado para descrever as isotermas de dessecção das sementes de pimenta dedo de moça para as temperaturas estudadas de 30, 40, 50 e 60° C. O calor isostérico de dessecção variou de 2365,59 a 2736,26 KJ kg⁻¹, que se reduziu com o aumento do teor de água, sendo maior que o calor latente de vaporização da água livre (L'), que variou entre 2358 e 2430,5 KJ kg⁻¹.

2.5 Referências Bibliográficas

- Alexandre, H. V.; Figueirêdo, R. M. F.; Queiroz, A. J. M. Isotermas de adsorção de umidade de pitanga em pó. *Revista de biologia e ciências da terra*, v.7, n.001, p.11-20, 2007.
- Akaike, H. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transaction on Automatic Control*, v.19, n.6, p.716-723, 1974.
- Andrade, E. T.; Correa, P. C.; Teixeira, L. P.; Pereira, R. G. P.; Calomeni, J. F. Cinética de secagem e qualidade de sementes de feijão. *Engevista*, v.8, n.2, p.83-95, 2006.
- Andrade, E. T.; Figueira, V. G.; Teixeira, L. P.; Taveira, J. H. S.; Borém, F. M. Determinação do equilíbrio higroscópico e calor isostérico de pimenta dedo de moça. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.21, n.12, p.865-871, 2017.
- Anselmo, G. C. S.; Eduardo, M.; Mata, C.; Arruda, P. C. A., Sousa, M. C. Determinação da higroscopicidade do cajá em pó por meio da secagem por atomização. *Revista de biologia e ciências da terra*, v.6, n.2, p.58-65, 2006.
- ASAE – *American Society of Agricultural Engineers. Moisture measurement- ungrounded grains and seeds*, St. Joseph: ASAE, 2000. 563p.
- Botelho, F. M.; Hoscher, R. H.; F; Hauth, M. R.; Botelho, S. C. C. Cinética de secagem de grãos de soja: influência varietal. *Revista Engenharia na Agricultura*, v.26, n.01, p.13-25, 2018.
- Bracht, C. K.; Menezes, M. L.; Ugri, M. C. B. A.; Pereira, N. C. Determinação das isotermas de equilíbrio das sementes de uva das variedades *cabernet sauvignon* e bordô. *Engevista*, v.17, n.1, p.44-58, 2015.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *Adsorption of gases in multimolecular layer. Journal of American Chemistry Society, Salt Lake City*, v.60, n.1, p.309-312, 1938.
- Chenlo, F.; Moreira, R.; Chaguri, L.; Santos, F. *Isotermas de desorción de pimientos de padrón (Capsicum annuum L. Var. Longum)*. *Ciencia y Tecnología Alimentaria, Reynosa*, v.5, n.1, p.18-24, 2005.
- Corrêa, P. C.; 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. *Rev. Ceres*, v. 57, n.5, p. 595-601, set/out, 2010.
- Corrêa, P. C.; Baptestini, F. M.; Vanegas, J. D. B.; Leite, R.; Botelho, F. M.; Oliveira, G. H. H.. *Kinetics of water sorption of damaged bean grains: Thermodynamic properties*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.21, n.8, p.556-561, 2017.

- 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.
- Corrêa, P. C.; Resende, O.; Ribeiro, D. M. Isotermas de sorção das espigas de milho: obtenção e modelagem. Revista Brasileira de Milho e Sorgo, v.4, n.1, p.126-134, 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.
- Gálvez, A. V.; Palacios, M.; Mondaca, R. L. *Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in chilean papaya (Vasconcellea pubescens)*. Química Nova, v.31, n.6, p.1417-1421, 2008.
- Goneli, A. L. D.; Araújo, W. D.; Filho, C. P. H; Martins, E. A. S.; Oba, G. C. *Drying kinetics of peanut kernels in thin layers*. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.37, n.5, p.994-1003, 2017.
- Henz, G. P.; Moretti, C. L. Colheita e pós-colheita. In: Ribeiro, C. S. C.; Lopes, C. A.; Carvalho, S. I. C.; Henz, G. P.; Reifschneider, F. J. B. *Pimenta Capsicum*. 1.ed. Brasília: Embrapa Hortaliças, p.149-157, 2008.
- Iglesias, H.; Chirife, J. *Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material*. Journal of Food Technology, v.11, p.109-116, 1976.
- JANGAM, S. V.; LAW, C. L.; MUJUMDAR, A. S. (Ed.). *Drying of Foods, Vegetables and Fruits*. v.1. Singapur: Universidad Nacional de Singapur, 2010. 232p.
- Júnior, W. N. F.; Resende, O.; Pinheiro, G. K. L.; Silva, L. C. M.; Souza, D. G.; Sousa, K. A. S. *Thermodynamic properties of tamarind seeds (Tamarindus indica L.)*. Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.40, n.6, p.740-746, 2020.
- Labuza, T. P.; Kaauane, A.; Chen, J. Y. *Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods*. Journal of Food Science, v.50, p.385-391, 1985.
- Moraes, I. C. F.; Sobral, P. J. A.; Branco, I. G.; Ré, T. B.; Gomide, C. A. *Dehydration of "Dedo de moça" pepper: kinetics and phytochemical concentration*. Ciência e Tecnologia Alimentos, v.33, n.1, p.134-141, 2013.
- Oliveira, D. E. C.; Resende, O.; Smaniotto, T. A. S.; Campos, R. C. Isotermas e calor isostérico das sementes de algodão com línter e sem línter. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v.15, n.3, p.283-292, 2013.
- 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.

- Oliveira, I. A.; Cirillo, M. A.; Borges, S. V. Estudo da não linearidade dos modelos de Oswin e Halsey aplicados na construção de isotermas. *Revista Ceres*. Viçosa, v.58, n.6, p.735-739, 2011.
- Oliveira, J. R.; Mata, M. E. R. C.; 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.
- Peleg, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, College Station, v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.
- Rodvalho, 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.
- Samapundo, S.; Devlieghere, F.; Meulenaer, B.; Atukwase, A.; Lamboni, Y.; Debevere, J. M. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering*, Davis, v. 79, n. 1, p. 168–175, 2007.
- Santos, S. G. F.; Silva, H. W.; Queiroz, J. S; Rodvalho, R. S.; Morgado, V. N. M. Isotermas de adsorção e calor latente de vaporização de grãos de milho. *Científica*, v.48, n.1, p.17-24, 2020.
- 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.), v.19, n.8, p.780–784, 2015.
- Sousa, R. V.; Mata, M. E. R. M. C.; Duarte, M. E. M.; Almeida, R. D.; Cavalcanti, A. S. R. R. M. Isotermas de Dessorção dos Grãos de Arroz Vermelho em Casca (*Oryza sativa* L.). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.18, n.1, p.71-79, 2016.
- 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.

**3 CAPÍTULO II: CINÉTICA DE SECAGEM DE SEMENTES DE
PIMENTA DEDO DE MOÇA (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*)**

RESUMO

A cinética de secagem avalia os fenômenos sobre transferência de calor e da massa de água entre as sementes e o elemento de secagem. Esse conhecimento possibilita a manutenção da qualidade das sementes por meio de simulações e modelagens matemáticas. Neste trabalho, avaliou-se a cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça com teor de água médio inicial a 86,95% b.s., nas temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C. Além disso, foram determinadas as propriedades termodinâmicas dessas sementes. Utilizou-se câmaras de B.O.D pelo método estático gravimétrico. As sementes foram pesadas periodicamente, em intervalos de 20 minutos, até atingirem o teor de água de equilíbrio entre 0,4%, 21% e 42% b.s. Os modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para descrever os processos de secagem, por meio de critérios estatísticos por regressão não linear- GaussNewton. O modelo que apresentou melhor ajuste foi a equação de Midilli. O modelo de Midilli foi utilizado juntamente com a equação de Arrhenius para encontrar o coeficiente de difusão efetivo e a energia de ativação usada para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Observou-se que os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram com a elevação da temperatura do ar de secagem, os quais apresentaram variação entre $0,751 \cdot 10^{-10}$ e $2,882 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. O valor da energia de ativação foi de $39,02 \text{ KJ mol}^{-1}$. O aumento da temperatura de secagem levou à diminuição dos valores da entalpia, e da entropia, por outro lado, houve aumento nos valores da energia livre de Gibbs.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedades termodinâmicas. Modelos matemáticos. Energia de ativação.

ABSTRACT

The drying kinetics of *Dedo de Moça* pepper seeds evaluates the phenomena of heat and water mass transfer between the seeds and the drying element. This knowledge makes it possible to maintain seed quality through simulations and mathematical modeling. Drying kinetics of *Dedo de Moça* pepper seeds with an initial average water content of 86.95% dry basis (d.b.) under temperatures at 30 °C, 40 °C, 50 °C, and 60 °C were evaluated in this study. Furthermore, the thermodynamic properties of these seeds were determined. Biochemical oxygen demand (BOD) chambers were used by the static gravimetric method. The seeds were weighed periodically at intervals of 20 min, until reaching the equilibrium water content from 0.4% to 21.42% d.b. Mathematical models were adjusted to the experimental data to describe the drying processes, through statistical criteria by nonlinear regression-Gauss Newton. The model that presented the best fit was the Midilli equation. The Midilli model was used along with the Arrhenius equation to find the effective diffusion coefficient and the activation energy was used to calculate the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy. It was found that the values of the effective diffusion coefficient increased with the elevation of the drying air temperature, which ranged from $0.751 \cdot 10^{-10}$ to $2.882 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The activation energy value was $39.02 \text{ kJ mol}^{-1}$. The increase in drying temperature resulted in a decrease in enthalpy and entropy values; on the other hand, there was an increase in Gibbs free energy values.

KEYWORDS: Activation energy, Mathematical models, thermodynamic properties.

3.1 INTRODUÇÃO

A pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*) é rica em vitaminas, carotenos, metabólitos e tem propriedades antioxidantes. Por pertencer ao gênero *Capsicum*, a pimenta dedo de moça tem em sua composição química altos teores de compostos fenólicos, metabólitos secundários que são sintetizados pelas plantas como resposta às condições de estresse, seus níveis alteram durante a maturação, e contribuem na qualidade, incluindo cor, adstringência, amargor e sabor (Conforti et al., 2007).

As pimentas são caracterizadas altamente perecíveis, por isso a importância de estudos da higroscopicidade alinhados a processos de secagem para garantir a qualidade, que são fundamentais para o aumento do prazo de validade, melhoraria no manuseio, transporte e armazenamento (Andrade et al, 2017).

Este processo envolve transferência de calor e massa de água, que pode modificar as atividades biológicas e a estrutura química e física das sementes, dependendo das condições e dos métodos de secagem adotados (Rodvalho et al., 2015).

A redução do teor de água nas sementes é primordial para redução da velocidade das reações químicas e, como consequência, do desenvolvimento de microrganismos, além de facilitar o transporte e comercialização, pois alimento seco é mais compacto e leve, aumentando a vida de prateleira, propiciando melhor qualidade por períodos mais longos (Oliveira et al., 2015).

O estudo da cinética de secagem avalia os fenômenos sobre transferência de calor e da massa de água entre as sementes e o elemento de secagem, que normalmente é o ar atmosférico aquecido ou não, submetido ao processo em câmaras de ventilação

forçada, utilizando temperatura e umidade relativa do ar, o equilíbrio higroscópico da semente é utilizado na avaliação da cinética de secagem (Corrêa et al., 2003).

A cinética de secagem é avaliada a partir da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem das sementes em camada delgada até que alcance o teor de água estabelecido (Abalone et al., 2006). Este processo envolve a difusão da água presente, em camada delgada das sementes, submetida a determinadas temperaturas do ar, velocidade superficial e à umidade relativa do ar de secagem, e o ajuste de modelos matemáticos que, em seguida, admitam avaliar o comportamento da água nas sementes (Alves et al., 2021).

A representação da cinética de secagem das sementes é feita por gráficos estimados por modelos ajustados aos dados experimentais. Estes modelos matemáticos podem ser teóricos, empíricos ou semiempíricos. Alguns modelos empíricos relacionam o teor de água de equilíbrio com a umidade relativa de equilíbrio submetidos a diferentes temperaturas.

O estudo da cinética de secagem fornece importantes informações para o desenvolvimento de processos e dimensionamento de equipamentos, podendo estimar o tempo de secagem de uma determinada quantidade de produtos e, com o tempo necessário para a produção, pode-se obter uma estimativa do gasto energético que se reflete no custo de processamento e influencia no preço final do produto (Reis et al. 2015).

Segundo Oliveira et al. (2015), além das simulações, o conhecimento das propriedades termodinâmicas no processo de secagem de produtos agrícolas constitui importante fonte de informação para projetar secadores, calcular a energia requerida na etapa de secagem, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos e estudar fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos.

As propriedades termodinâmicas calculadas no presente trabalho foram o coeficiente de difusão efetivo, energia de ativação, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. O coeficiente de difusão efetivo descreve a velocidade da saída da água das sementes, seus valores variam de acordo com as condições de secagem, não sendo intrínseca ao material. A energia de ativação é definida como a menor quantidade de energia necessária para que as moléculas de água ultrapassem as barreiras de energia durante a migração de dentro do produto, considerando os mecanismos de difusão nos

processos de secagem valores baixos de energia de ativação, que correspondem a uma rápida velocidade de remoção de água das sementes (Silva et al., 2017).

A entalpia fornece uma medida da variação da energia de ligação entre as moléculas de água e os constituintes das sementes durante a secagem, já a entropia está relacionada ao arranjo espacial da água-semente. A energia livre de Gibbs é um parâmetro utilizado na avaliação da espontaneidade da água retirada das sementes (Silva et al., 2016).

Assim, este trabalho objetivou avaliar a cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum* var. *pendulum*), ajustar modelos matemáticos ao fenômeno nas temperaturas de ar de secagem de 30, 40, 50, 60°C e determinar as propriedades termodinâmicas coeficiente de difusão efetivo, energia de ativação, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

3.2 Material e métodos

O experimento foi conduzido no Laboratório de preparo de amostras, localizado no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia Goiano (IF Goiano), 15.3514° S 49.5959° W, Campus da cidade de Ceres, Estado de Goiás, região do Centro-Oeste do Brasil.

3.2.1 Preparo das amostras para cinética de secagem

Os frutos de pimenta dedo de moça foram coletados nas plantações experimentais do IF Goiano Campus Ceres, em dezembro de 2019, quando apresentavam coloração vermelha. As sementes foram extraídas, de forma manual, com auxílio de um estilete e pinça. Foram coletados aproximadamente 1,2 kg de frutos para a extração de 0,32 kg, com teor de água médio equivalente a 86% (b.s.).

3.2.2 Cinética de Secagem

Em relação aos experimentos sobre a cinética de secagem, os lotes de sementes foram divididos em 4 amostras para cada temperatura do ar de secagem. Cada amostra foi dividida em 4 subamostras, formando uma camada delgada de espessura equivalente

à da semente (1,01 mm), cobrindo toda a placa de Petri, sem perfuração, com $2,25 \cdot 10^{-2}$ mm de superfície.

As placas contendo subamostras foram submetidas ao ar de secagem, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 °C, em estufa de circulação forçada de ar. A massa das sementes foi avaliada periodicamente, em intervalos de 20 minutos, até atingir massa constante, com variação inferior a 0,001 g, determinada por três pesagens consecutivas, indicando equilíbrio higroscópico.

O monitoramento da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem foi feito por um psicrômetro digital PY 5000, com os sensores instalados próximo à camada delgada das sementes. O teor de água das sementes em base seca (b.s.) foi determinado, antes e após a secagem, utilizando estufa a 105 ± 1 °C, durante 24 h, com 4 repetições (ASAE, 2000).

A determinação da taxa de redução de água (TRA) das sementes de pimenta dedo de moça foi feita com as massas das subamostras obtidas durante a cinética de secagem, Equação 32:

$$TRA = (Ma_0 - Ma_i) / (M_s \cdot (t_i - t_0)) \quad (32)$$

Em que: TRA – taxa de remoção de água, $\text{kg} (\text{hg h})^{-1}$; Ma_0 – massa de água total anterior, kg; Ma_i - massa de água total atual, kg; M_s – massa seca, kg; t_0 – tempo total de secagem anterior, h; t_i – tempo total de secagem atual, h.

Os modelos empíricos para representar as curvas de secagem estão representados na Tabela 10. O ajuste foi feito por regressão não linear, com interação pelo método de Gauss Newton, também utilizado em outros trabalhos de cinética de pimenta de cheiro por Silva et al. (2020), de pimenta cumari do Pará por Reis et al. (2011) e de pimenta bode por Rodovalho et al. (2015).

Tabela 10: Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água para sementes submetidas à secagem

Descrição	Modelo	Equação	Referência
Aproximação por Difusão	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(33)	(Silva et al., 2020)
Dois Termos	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-c \cdot t)$	(34)	(Silva et al., 2020)
Exponencial de Dois Termos	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$	(35)	(Andrade et al., 2019)
Henderson e Pabis	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	(36)	(Reis et al., 2011)
Henderon e Pabis Modificado	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-c \cdot t) + d \cdot \exp(-m \cdot t)$	(37)	(Reis et al., 2011)
Logaritmo	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b$	(38)	(Reis et al., 2011)
Midili	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^b) + c \cdot t$	(39)	(Silva et al., 2020)
Midili modificado	$RX = \exp(-k \cdot t^n) + a \cdot t$	(40)	(Reis et al., 2015)
Page	$RX = \exp(-k \cdot t^n)$	(41)	(Diógenes et al., 2013)
Verma	$RX = -a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-b \cdot t)$	(42)	(Reis et al., 2011)

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

Para representar a cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça, foram consideradas a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 5% de significância, e a magnitude do coeficiente de determinação ajustado pelo modelo (R^2).

O erro médio relativo (P) indica o desvio dos valores observados em relação à curva estimada pelo modelo (Reis et al., 2011), os valores considerados são aqueles menores que 10% e podem ser calculados pela Equação 43. E também são considerados os menores valores do erro médio estimado (SE), que podem ser calculados pela Equação 44.

$$P = (100/n) \cdot \sum(|Y - \hat{Y}|/Y) \quad (43)$$

$$SE = \sqrt{\sum(Y - \hat{Y})^2 / GLR} \quad (44)$$

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

Os parâmetros de informação Akaike (1974) (AIC) (Equação 45) e o critério de informação de Bayesiano (BIC) (Equação 46) foram usados como critérios adicionais

para a seleção de modelos, quanto menores os valores de AIC ou/e BIC, mais recomendado é o modelo para descrever o fenômeno estudado.

$$AIC = -2.\log(Lp)+2[(p+1)+1] \quad (45)$$

$$BIC=-2.\log(Lp)+[(p+1)+1]\log(n) \quad (46)$$

Em relação ao coeficiente de difusão efetivo, foi necessário determinar o volume (Equação 47), a circularidade (Equação 48) e a esfericidade (Equação 49) da semente de pimenta, com a medição dos três eixos ortogonais em 10 sementes, com auxílio de um paquímetro analógico com precisão de 10^{-5} m. Em seguida, foi calculada a área superficial da semente, segundo Oliveira et al. (2012) (Equações 50 e 51)

$$V_g=\Pi.\left(\frac{A.B.C}{6}\right) \quad (47)$$

$$C_i=(A/B).100 \quad (48)$$

$$E_s=\left(\frac{A.B.C}{A}\right)^{1/3}.100 \quad (49)$$

$$D_g=(A.B.C)^{1/3} \quad (50)$$

$$S= \Pi.D_g \quad (51)$$

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

O ajuste do modelo da difusão líquida considerando a forma geométrica do produto como aproximação a uma placa plana (Equação 52) foi utilizado para a determinação do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), com a aproximação de 8 termos. A área superficial da semente e o volume foram mantidos constantes ao longo da secagem.

$$RX = (X - X_e / X_i - X_e) = (8 / \Pi^2) \cdot \sum (1 / (2 \cdot n + 1)^2) \cdot \exp.(((- (2 \cdot n + 1)^2 \cdot \Pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t) / 4) \cdot (S / V)^2) \quad (52)$$

Em que: RX – razão de água, adimensional; X – teor de água da semente, b.s.; X_i– teor de água inicial da semente, b.s.; X_e– teor de água de equilíbrio da semente, b.s.; D_{ef}– coeficiente de difusão efetivo, m²s⁻¹; n – número de casos (termos) e t – tempo, s.

A relação entre o aumento do D_{ef} e o aumento da temperatura do ar de secagem foi feita pelo modelo de Arrhenius (Equação 53).

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp(-E_a / R \cdot T_a) \quad (53)$$

Em que: D₀-fator pré-exponencial, m s⁻¹, E_a – energia de ativação, J mol⁻¹; R constante universal dos gases- 8,314 J (mol k)⁻¹; e T_a- temperatura absoluta, k.

A obtenção dos coeficientes do modelo de Arrhenius foi feita com a aplicação do logaritmo (Equação 54).

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_0) - (E_a / R) \cdot (1 / T_a) \quad (54)$$

Na determinação das propriedades termodinâmicas da secagem das sementes de pimenta dedo de moça foi utilizado o método descrito por Jideani & Mpotokwan (2009) e Corrêa et al. (2010). Para os cálculos da entalpia (ΔH), foi usada a Equação 55; para entropia (ΔS), a Equação 56; e para a energia livre de Gibbs (ΔG), a Equação 57 (Silva et al., 2020).

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_a \quad (55)$$

$$\Delta S = R \cdot (\ln(D_0) - \ln(K_b / h_p) - \ln(T_a)) \quad (56)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \cdot \Delta S \quad (57)$$

Em que: ΔH – entalpia, J mol⁻¹; ΔS – entropia, J mol⁻¹; k_b– constante de Boltzmann, 1,38 10⁻²³ J k⁻¹; e h_p – constante de Planck, 6,626 10⁻³⁴ J s⁻¹.

3.3 Resultados e Discussões

O teor de água da semente de pimenta dedo de moça foi reduzido de 86,95% b.s para 21,42%, 15,10%, 8,71% e 0,4% para as temperaturas do ar de secagem de 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente (Figura 4a).

Com o aumento da temperatura do ar, observa-se, pelas curvas da Figura 4, uma redução mais significativa de água nas sementes da pimenta Dedo de moça. Comportamento idêntico foi evidenciado por outros autores como Reis et al. (2011) trabalhando com secagem da pimenta variedade cumari do pará e por Reis et al. (2015) com pimenta variedade biquinho.

Os períodos de secagem das sementes de pimenta dedo de moça foram de 9, 8, 7, e de 3,5 horas, sob as temperaturas 30, 40, 50 e 60°C, respectivamente (Figura 4a).

Verificou-se com as sementes de pimenta dedo de moça que, com a elevação da temperatura do ar, foram aumentados e o potencial de secagem e a transferência de calor para o material. Este fato levou a um acréscimo na velocidade de formação e migração de vapor d'água do interior das sementes para a superfície e ambiente de secagem, ocasionado pela maior diferença entre a pressão de vapor do ar de secagem e das sementes, resultando em uma relação inversamente proporcional entre o aumento da temperatura e o tempo de secagem. É notável a redução na velocidade de secagem com o tempo à medida que o teor de água do material se aproxima do seu teor de equilíbrio.

Pela taxa de redução de água (TRA), Figura 4b, é possível observar diminuição de água na semente durante o período de secagem, sendo que essa redução continua até a estabilização, pois a redução da água livre e solvente torna-se mais difícil para a superfície da semente (Rodvalho et al., 2015).

Essa conduta indica que a difusão é o maior mecanismo físico provável que rege o movimento da água nas camadas delgadas (Rodvalho et al., 2015). Os maiores valores de TRA foram de 0,076; 0,093; 0,107 e de 0,241 kg kg⁻¹ para 30, 40, 50 e 60°C, respectivamente.

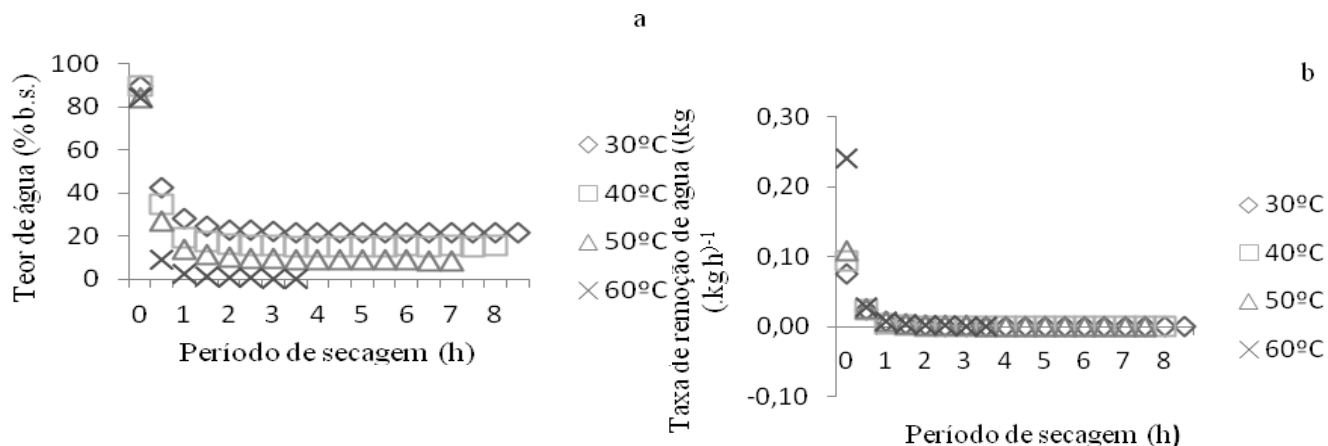


Figura 4: Dados experimentais da secagem em quatro níveis de temperatura do ar (30, 40, 50 e 60°C) (a); e taxa de remoção de água kg (kg h)^{-1} das sementes de pimenta dedo de moça submetidas à cinética de secagem (b).

A Tabela 11 apresenta os critérios estatísticos de ajuste dos modelos escolhidos para representar a cinética das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de secagem de 30, 40, 50 e 60° C. Verifica-se que todos os modelos apresentaram valores de R^2 próximos da unidade e valores de SE bem próximos de zero, ou seja, ambos os valores são satisfatórios para todas as temperaturas. Modelos como Aproximação por Difusão Henderson e Pabis Modificado, Dois Termos e Verma apresentaram todos os parâmetros adequados para uma temperatura de 40° C. Contudo esses modelos não apresentaram valores satisfatórios de P e distribuição considerada tendenciosa para as temperaturas de 30, 50 e 60° C.

Os únicos modelos que apresentaram todos os critérios estatísticos satisfatórios, Tabela 11, foram os modelos de Midilli e Midilli Modificado. Com base nos parâmetros da Tabela 11, pode-se concluir que o melhor modelo para descrever o fenômeno de secagem das sementes de pimenta dedo de moça para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C é a equação de Midilli. Embora ambos apresentem os mesmos valores de SE, AIC e BIC para as temperaturas de 30, 50 e 60 °C, são observadas diferenças mínimas nos valores de P e R^2 , favoráveis ao modelo de Midilli.

Na temperatura 40 °C, os valores de AIC, BIC e P foram mais próximos de zero para Midilli, em comparação aos outros modelos que também apresentaram valores satisfatórios, condições ideais para a escolha do modelo. A respeito do comportamento dos resíduos, o modelo de Midilli apresentou distribuição aleatória para todas as temperaturas (Tabela 11, Figura 5). Assim, a equação de Midilli foi a que apresentou

melhores ajustes para representar a cinética de secagem das sementes da pimenta dedo de moça para as temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C.

O modelo de Midilli também foi recomendado por outros autores que trabalharam com secagem de produtos agrícolas em diferentes temperaturas e condições do ar de secagem: Resende et al. (2010), secagem feijão adzuki nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70 °C; Botelho et al. (2018), secagem de diferentes variedades de soja nas temperaturas 40, 50, 60 e 70 °C, sendo o único modelo que apresentou ajuste para todas as variedades e em todas as condições de secagem testadas; Silva et al. (2020), secagem das folhas de melão-de-são-caetano nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C; Reis et al. (2015), na secagem da pimenta bico para as temperaturas 40, 50 e 60 °C e diferentes velocidades do ar; Melo et al. (2015), secagem de pimentas de cheiro nas temperaturas de 50, 60 e 70°C; e Martins et al. (2020), que trabalharam com secagem de folhas de jurubeba nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

No trabalho de Andrade et al. (2019) com cinética de secagem da pimenta dedo de moça, nas diferentes temperaturas de 35, 45, 55 e 70 °C, avaliando também os efeitos das temperaturas na coloração das pimentas, o modelo Midilli apresentou melhores ajustes para as pimentas nas colorações amarelas e vermelhas.

Tabela 11: Valores do coeficiente de determinação R^2 , erro médio relativo (P), erro médio estimado (SE), critério Akaike (AIC), critério Bayesiano (BIC) e distribuição dos resíduos (Dist), como critérios de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça, obtidos nas temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C)

Modelo	Tempo.	R ² (%)	P (%)	SE	AIC	BIC	Dist.
Aprox. por difusão	30	99,66	25,1192	0,0117			Te
	40	99,74	3,0159	0,0110	-174,77	-171,50	Al
	50	99,98	11,5755	0,0025			Al
	60	99,99	14,7644	0,0014			Al
Dois termos	30	99,63	21,3844	0,0122			Al*
	40	99,74	2,9498	0,110	-173,68	-168,23	Al
	50	99,98	11,5775	0,0028			Al
	60	99,99	14,7646	0,0014			Al
Exponencial de dois termos	30	99,63	21,3785	0,0122			Al
	40	99,73	23,9664	0,0112			Al
	50	99,80	69,80	0,0103			Al
	60	99,86	70,3608	0,0103			Al
Henderson e Pabis	30	99,62	24,4021	0,0124			Al
	40	99,73	24,4844	0,0111			Al
	50	99,69	73,4557	0,0128			Te**
	60	99,86	70,3618	0,0103			Te
Henderson e Pabis modificado	30	99,63	21,3854	0,0122			Al
	40	99,74	1,0920	0,0108	-174,77	-171,50	Al
	50	90,52	268,9752	0,0712			Te
	60	99,99	14,7648	0,0014			Te
Logaritmo	30	99,62	59,6563	0,0123			Te
	40	99,73	39,5203	0,0110			Al
	50	99,87	23,8600	0,0082			Te
	60	99,92	56,9445	0,0077			Te
Miidilli	30	99,64189	8,3457	0,0120	-202,51	-196,03	Al
	40	99,96511	4,3781	0,0043	-170,64	-165,48	Al
	50	99,87572	8,8774	0,0082	-202,51	-196,03	Al
	60	99,98561	2,0147	0,0032	-107,14	-104,64	Al
Midilli Modificado	30	99,6419	8,346	0,120	-202,51	-196,03	Al
	40	99,96511	4,3796	0,0043	-172,94	-168,58	Al
	50	99,87354	8,8766	0,0082	-202,51	-196,03	Al
	60	99,98561	1,5333	0,0032	-107,14	-104,64	Al
Page	30	99,64	17,9472	0,0120			Al
	40	99,73	24,8507	0,0111			Al
	50	99,84	62,2315	0,0090			Te
	60	99,98	23,2015	0,0035			Te
Verma	30	99,61	24,4196	0,0124			Al
	40	99,73	9,3895	0,0110	-173,08	-168,22	Al
	50	99,69	73,4557	0,0128			Te
	60	99,86	70,3618	0,0103			Te

*Al-Aleatória, *Te-Tendenciosa.

Segundo Botelho et al. (2018), a distribuição de resíduos é um parâmetro de avaliação subjetivo, mas normalmente o modelo é considerado ajustável se os valores residuais estiverem em uma faixa horizontal e mais próximos de zero, formando distribuições aleatórias. Se essas distribuições formarem figuras geométricas, exibirem regiões em que o modelo subestima ou superestima a condição real ou tenderem a se acumular em um ponto fora do eixo, a distribuição dos seus resíduos é considerada tendenciosa e o modelo inadequado para representar o fenômeno em questão.

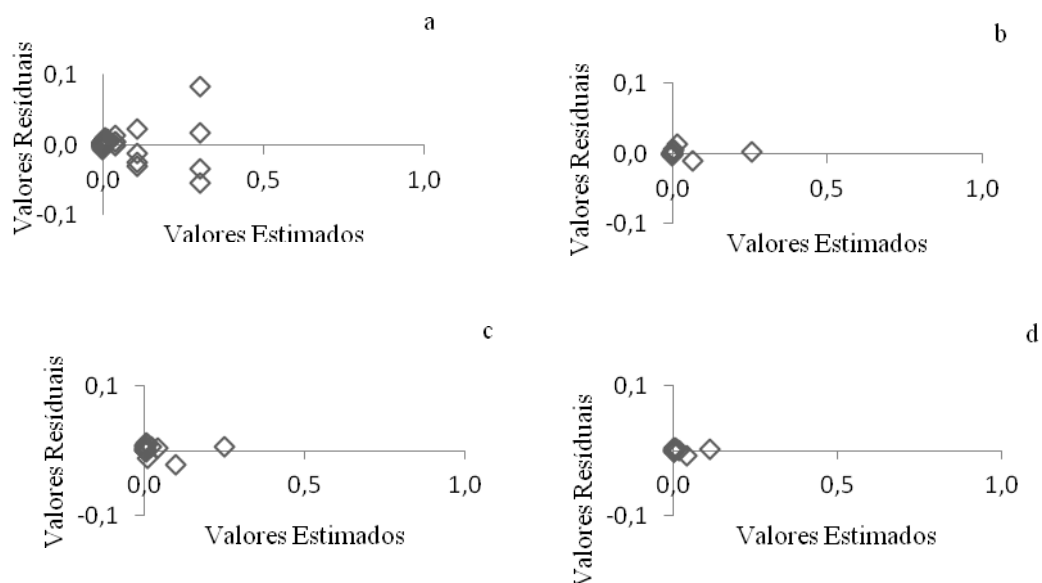


Figura 5: Comportamento da distribuição dos resíduos pelo modelo Midilli para as sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de secagem de 30(a), 40(b), 50(c) e 60 °C (d)

A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem das sementes de pimenta Dedo de moça para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. Observa-se que, para os modelos de Henderson e Pabis, Logaritmo, Midilli, Midilli Modificado e Page, os valores do coeficiente “k” aumentaram com o aumento da temperatura, comportamento também verificado por Reis et al. (2011) com as sementes da pimenta cumari do Pará.

Segundo Diógenes et al. (2013), a constante de secagem “k” representa o efeito das condições externas de secagem e a constante “n” reflete a resistência interna do produto à secagem. Portanto, é possível observar que a constante n do modelo de Page para a temperatura de 40 °C apresentou maior resistência da semente à secagem, comportamento este também observado pelo autor.

Tabela 12: Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem das sementes de pimenta dedo de moça (30, 40, 50 e 60°C)

Modelos matemáticos	T(°C)	Parâmetros						
		a	b	c	d	m	k	n
Aproximação por difusão	30	0,060 ^{ns}	3,481*				0,368*	
	40	0,005 ^{ns}	55,434 ^{ns}				0,025 ^{ns}	
	50	0,048*	9,039*				0,33*	
	60	0,0588*	7,416*				0,697*	
Dois termos	30	0,12*	0,879*	1,064*			45*	
	40	0,984*	0,016 ^{ns}	0,365 ^{ns}			1,408*	
	50	0,048*	0,951*	2,986*			0,33*	
	60	0,058*	0,941*	5,171*			0,695*	
Exp. de dois termos	30	0,121*					8,824*	
	40	1,035 ^{ns}					1,35 ^{ns}	
	50	0,401 ^{ns}					4,877 ^{ns}	
	60	1,001 ^{ns}					4,271 ^{ns}	
Henderson e Pabis	30	0,998*					1,169*	
	40	1*					1,37*	
	50	0,998*					2,629*	
	60	0,999*					4,27*	
Henderson e Pabis	30	5,957*	-5,836*	168*	0,879*	1,064*	67*	
	40	52,736*	62,468 ^{ns}	0,933 ^{ns}	-114,2 ^{ns}	0,897 ^{ns}	0,863 ^{ns}	
Modificado	50	15,474 ^{ns}	0,912 ^{ns}	1,741 ^{ns}	-15,39 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,289 ^{ns}	
	60	15,722 ^{ns}	0,941*	5,171*	-15,66 ^{ns}	0,695 ^{ns}	0,695 ^{ns}	
Logaritmo	30	0,997*	0,002 ^{ns}				1,176*	
	40	0,999*	0 ^{ns}				1,375*	
	50	0,989*	0,009*				2,725*	
	60	0,993*	0,007*				4,408*	
Midilli	30	1*	0,911*	0 ^{ns}			1,197*	
	40	1*	1,008*	0 ^{ns}			1,369*	
	50	1*	0,697*	0*			2,29*	
	60	1*	0,525*	0*			3,175*	
Midilli Modificado	30	1,*	0,911*				1,197*	
	40	0 ^{ns}	1,009*				1,369*	
	50	0*	0,744 ^{ns}				2,328 ^{ns}	
	60	0 ^{ns}	0,529*				3,182*	
Page	30						1,197*	0,911*
	40						1,369*	1,007*
	50						2,309*	0,729*
	60						3,149*	0,511*
Verma	30	0*	1,169*				78*	
	40	-0,001 ^{ns}	1,377*				0,057 ^{ns}	
	50	0 ^{ns}	2,627 ^{ns}				2,629 ^{ns}	
	60	0 ^{ns}	4,27 ^{ns}				4,27 ^{ns}	

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

Segundo Alves et al. (2021), a constante “k” é uma variável empírica, chamada constante de secagem, que associa a redução do teor de água do produto ao tempo, relacionando a difusividade efetiva e a difusão líquida.

A relação do coeficiente “k” obtido pelo modelo Midilli e a temperatura do ar de secagem foram significativas a 5% de probabilidade pelo teste F e podem ser expressas pela Equação 58 (Figura 6). Para os demais coeficientes “a, b, c, d e m” (Tabela 12), não houve tendência perceptível de comportamento a partir da variação da temperatura, neste caso, podem ser tratados como variáveis empíricas.

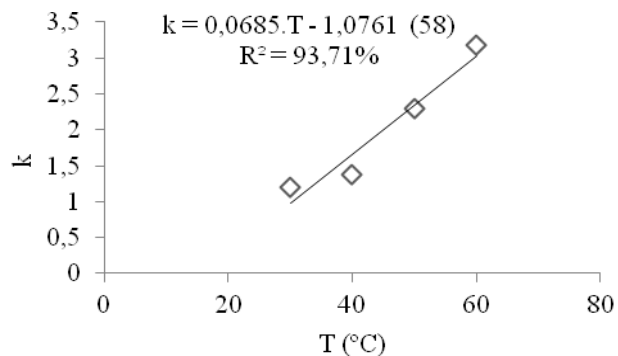


Figura 6: Relação dos valores do coeficiente “k” obtidos pelo modelo de Midilli com a temperatura do ar de secagem. *Valores do coeficiente “k” significativos a 5% pelo teste F

Em relação aos valores da razão do teor de água (RX) obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, observa-se bom ajuste do modelo ajustado aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça, cujos dados experimentais estão próximos da reta que passa pela origem, o que teoricamente representa a igualdade entre os valores (Figura 7). Fato observado também por Rodvalho et al. (2015) e Diógenes et al. (2013). Por conseguinte, os valores de RX calculados pelos modelos de Midilli podem ser utilizados na representação do comportamento de secagem das sementes de pimenta dedo de moça em camada delgada.

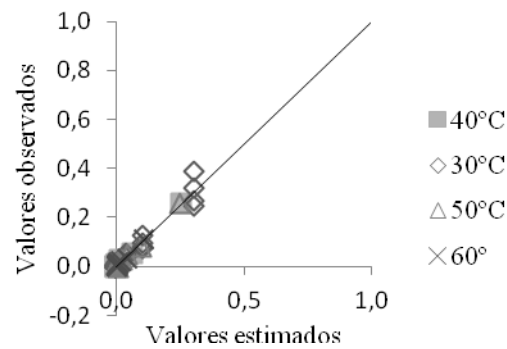


Figura 7: Valores estimados e observados da razão do teor de água pelo modelo de Midilli para secagem das sementes de pimenta dedo de moça em diferentes temperaturas

No trabalho de Corrêa et al. (2010), os autores analisaram que a constante “k” e o coeficiente de difusão líquida são diretamente proporcionais à temperatura, ou seja, altas temperaturas resultam em aumentos na taxa de secagem e nas taxas de perdas de água, o que pode ser explicado pelo aumento dos valores de k. Pelas curvas de secagem ajustadas por Midilli (Figura 8), foi verificado comportamento idêntico, evidenciado em diversos outros trabalhos de secagem com produtos agrícolas.

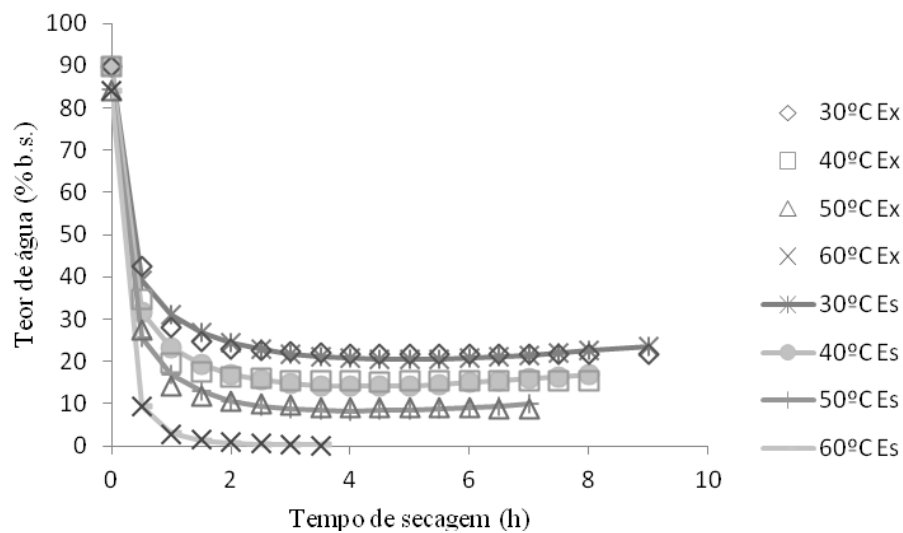


Figura 8: Curvas de secagem estimadas (Es) pelo modelo Midilli e dados experimentais (Ex) das sementes de pimenta dedo de moça nas diferentes temperaturas do ar (30, 40, 50 e 60 °C)

A Tabela 13 mostra os modelos ajustados aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça para as temperaturas do ar de secagem de 30, 40, 50 e 60 °C.

Tabela 13: Modelos ajustados aos dados experimentais da secagem das sementes de pimenta dedo de moça, para as temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60°C

T (°C)	Midilli	n°
30	$RX = 1,0003 \cdot \exp(-1,1971 \cdot t^{0,9107}) + 0,000004 \cdot t$	59
40	$RX = 1,0001 \cdot \exp(-1,3693 \cdot t^{1,0087}) + 0,00003 \cdot t$	60
50	$RX = 1,0003 \cdot \exp(-2,2901 \cdot t^{0,6972}) + 0,0006 \cdot t$	61
60	$RX = 1,00002 \cdot \exp(-3,1745 \cdot t^{0,5248}) + 0,0002 \cdot t$	62

Em relação ao formato da projeção das sementes da pimenta dedo de moça, foram medidos a cada intervalo de tempo de pesagem 10 sementes para cada temperatura. Observa-se na Tabela 14 que a circularidade foi 118,29% e a relação entre comprimento (A) e largura (B), de 1,18 mm. Segundo a classificação de Santos et al. (2009) que estabelece uma relação entre A e B, as sementes podem ser consideradas alongadas, se essa relação for superior a 1,2 mm; arredondados se estiver compreendida entre 0,8 e 1,2 mm; e achatadas quando for inferior a 0,8 mm. Segundo essa classificação, as sementes de pimenta dedo de moça podem ser consideradas arredondadas.

A esfericidade (Es) das sementes de pimenta dedo de moça, Tabela 14, foi de 61,98%. Segundo Santos et al. (2009), as sementes são considerados esferoides se o valor de Es for acima de 80%, por conseguinte, as sementes da pimenta dedo de moça não podem ser consideradas esferoides, sendo consideradas como tendo forma geométrica plana.

Tabela 14: Eixos ortogonais (A, B, C), volume (Vg), esfericidade (Es), circularidade (C), diâmetro geométrico (Dg) e área superficial (S) das sementes de pimenta dedo de moça a 89,65% b.s.

A (m)	B (m)	A/B (m)	C (m)	V _g (m ³)	E _s (%)	C (%)	D _g (m ³)	S (m ²)
$3,58 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-9}$	61,98	118,29	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$

Na Figura 9a, observa-se que o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) para as sementes de pimenta dedo de moça aumentou com o incremento da temperatura, com valores de $2,882 \times 10^{-10}$; $1,694 \times 10^{-10}$; $0,895 \times 10^{-10}$; e $0,751 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 60, 50, 40 e 30°C, respectivamente.

Esse tipo de comportamento também foi observado por Jorge et al. (2021) com polpa de gueroaba, com valores de $3,11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e de $5,84 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para 40 e 70 °C, respectivamente; por Pinheiro et al. (2020) estudando a secagem do epicarpo de cajá,

variando entre $0,57 \times 10^{-11}$ e $1,24 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 40° a 70° C , respectivamente. De acordo com Zogzas et al. (1996), os valores de difusividade efetiva (D_{ef}) para produtos alimentícios estão na faixa de 10^{-11} a $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo que os valores das sementes da pimenta Dedo de moça estão nessa faixa.

Essa relação é diretamente proporcional entre aumento da temperatura e do coeficiente de difusão efetivo, o que também foi verificado por Martins et al. (2020) trabalhando com secagem de folhas medicinais, variando de $2,09$ a $37,86 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para as temperaturas de 40 a 70°C , respectivamente.

Segundo Martins et al. (2020), esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que com o aumento desse parâmetro há uma redução na viscosidade da água e um aumento no nível de vibração de suas moléculas no produto, o que, conseqüentemente, afeta a difusão nos capilares do produto, favorecendo a movimentação da água nas sementes, o que diminui sua resistência ao escoamento, facilitando sua difusão até a superfície da amostra.

Pela equação de Arrhenius, verifica-se que os valores de $\ln(D_{ef})$, em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T_a$), se reduziram de $-21,96$ a 60°C para $-23,31$ a 30°C (Figura 11b). Este comportamento também foi observado por Júnior et al. (2021) com sementes de tamarindo; para grão de trigo mourisco por Siqueira et al. (2020); e com folhas de *Cecropia pachystachya* por Bastos et al. (2019). Verifica-se que a difusividade efetiva, em função da temperatura, controla o processo de secagem em período decrescente.

A energia de ativação foi obtida pelo ajuste da expressão de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo das sementes de pimenta Dedo de moça, seu valor foi de $39,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabela 15), sendo maior que a energia de ativação dos grãos de pimenta bode de ($17,391 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Rodovalho et al. (2015); da pimenta cumari do pará ($5,02 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Reis et al. (2011); da pimenta cambuci picada ($32,86 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Derlan et al. (2013); e da pimenta de cheiro ($38,66 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Melo et al. (2015).

Além de ser menor que das pimentas variedade bico ($98,42$ a $108,13 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Reis et al. (2015); e da pimenta cambuci em pasta ($50,41 \text{ kJ mol}^{-1}$), segundo Derlan et al. (2013). Segundo Júnior et al. (2021), a diferença entre os valores de energia de ativação para os diferentes produtos se deve à estrutura e à composição química divergente dos produtos, bem como à forma como água está ligada a estes

componentes. Segundo Zogzas et al. (1996), para produtos agrícolas, a energia de ativação varia entre 12,7 e 110 kJ mol⁻¹, assim, a energia de ativação das sementes de pimenta dedo de moça está na faixa adequada.

De acordo com Corrêa et al. (2007), 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. Quanto menores os valores para a energia de ativação, maior a difusividade de água no produto por unidade de tempo (Kasaninejad et al., 2007).

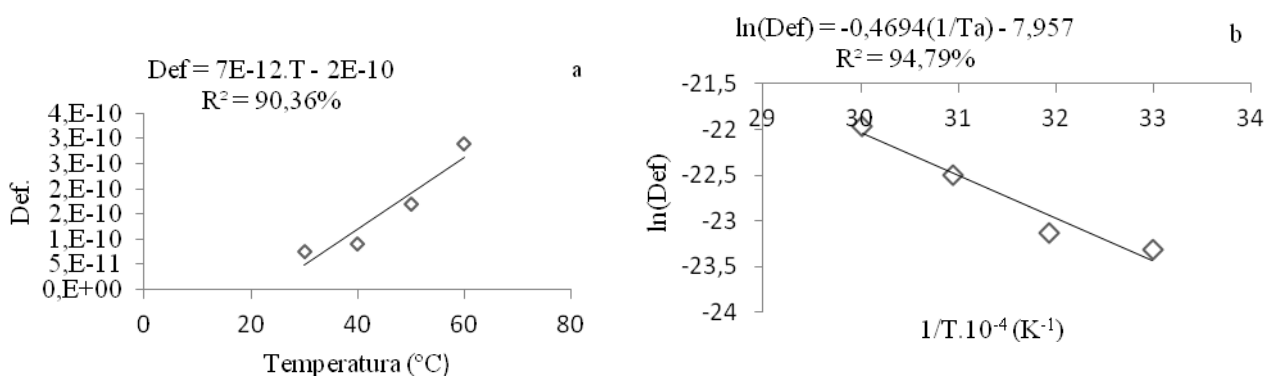


Figura 9: Valores do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) ($m^2 s^{-1}$) obtidos para secagem das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 $^{\circ}C$ (a); e representação do modelo de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura absoluta do ar de secagem (T_a) para as sementes de pimenta dedo de moça (b). *Valores de D_{ef} significativos a 5% pelo teste F.

O modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente efetivo (D_{ef}) pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15: Modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e temperaturas absolutas do ar de secagem (T_a) (303,15; 313,15; 323,15; 333,15 K)

Modelo	R^2	P(%)	SE
$D_{ef} = 7,957 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-39,02 \cdot 10^3 / R \cdot T_a)$	(66)	98,34	2,03 0,015

Os valores da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser observados na Tabela 16, calculados após o ajuste do modelo de Arrhenius para as diferentes condições de secagem. Verifica-se que, com o aumento da temperatura, os valores da entalpia e entropia diminuem, enquanto os valores da energia livre de Gibbs aumentam.

Tabela 16: Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C

T(°C)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (KJ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)
30	36,50*	-0,41573*	162,53*
40	36,42*	-0,41576*	166,62*
50	36,34*	-0,4158*	170,70*
60	36,25*	-0,41583*	174,79*
Equação	$\Delta H = -0,0083.T_a + 39,02$	$\Delta S = -3.10^{-6}.T_a - 0,4148$	$\Delta G = 0,4085.T_a + 38,706$
R ² (%)	99,99	99,98	99,99

*Parâmetros significativos a 5% pelo teste t

A entalpia está relacionada à 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). Desse modo, pode-se analisar a necessidade de menos energia para remover a água ligada à semente da pimenta dedo de moça com temperaturas mais elevadas. A secagem das sementes de pimenta dedo de moça tipificou um exemplo de processo endotérmico.

Com o aumento da temperatura de secagem, há uma redução nos valores de entropia. Segundo Júnior et al. (2021), 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, idêntico comportamento observado pelo autor com sementes de tamarindo. De acordo com Moreira et al. (2008), seus valores negativos são atribuídos à existência de reação química e/ou a modificações estruturais do adsorvente.

Os valores de energia livre de Gibbs tiveram uma relação diretamente proporcional com o aumento da temperatura. Segundo Corrêa et al. (2010), essa energia está relacionada ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis, seus valores positivos indicam uma reação endergônica, ou seja, é necessária a adição de energia ao ar para que ocorra a secagem das sementes.

Resultados semelhantes foram observados por outros pesquisadores, ou seja, relações indiretamente proporcionais entre entalpia e entropia com as temperaturas, e diretamente entre energia livre de Gibbs e temperaturas (Figura 10), como de Alves et al. (2021) com amêndoas de baru; de Silva et al. (2016), com pimenta cabacinha; secagem do mesocarpo externo do pequi observada por Souza et al. (2019); estudos com polpa de bacaba em diferentes condições térmicas desenvolvidos por Morais et al. (2019); e trabalho de secagem de polpa de patauá desenvolvido por Santos et al. (2019).

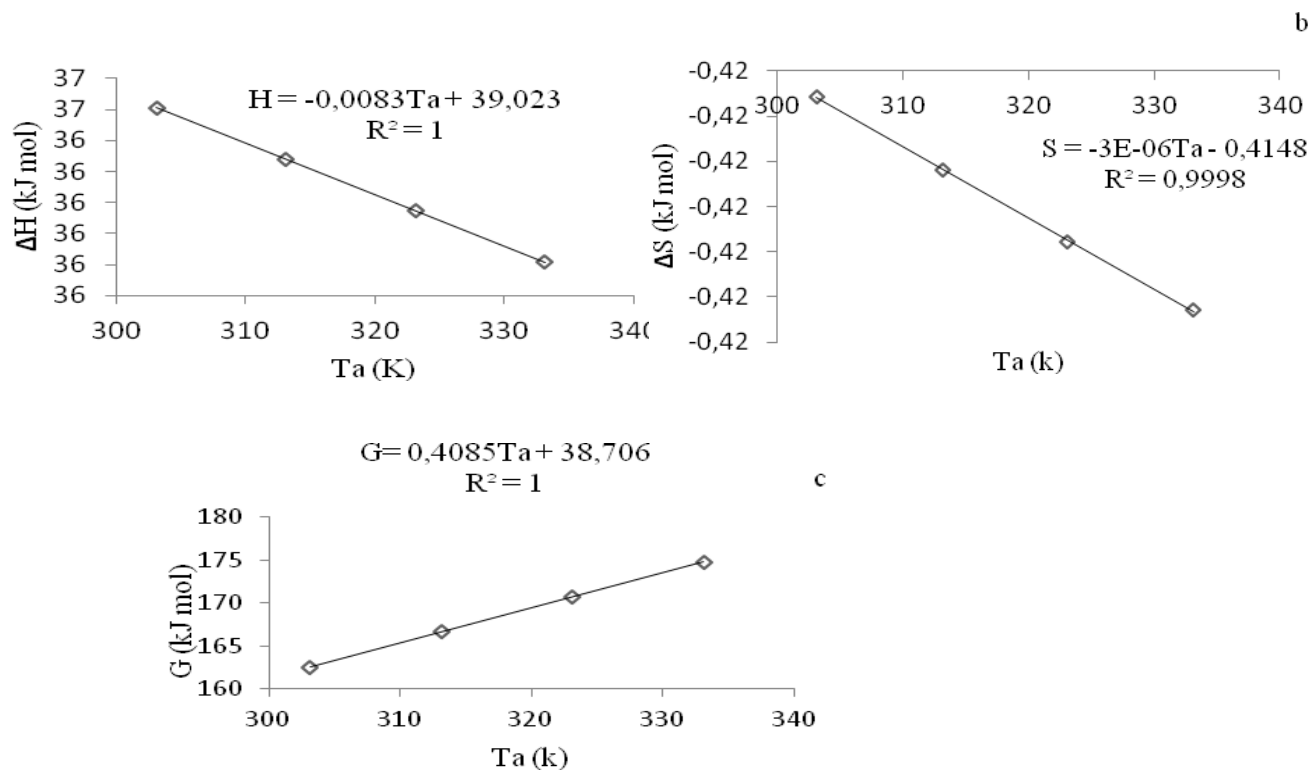


Figura 10: Valores da entalpia ΔH (KJ mol⁻¹)(a); entropia ΔS (KJ mol⁻¹)(b) e energia livre de Gibbs ΔG (KJ mol⁻¹)(c) para as sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C.

3.4 Conclusão

O tempo de secagem das sementes de pimenta dedo de moça diminui com o aumento da temperatura do ar de secagem de 30, 40, 50 e 60°C,

A equação de Midilli foi a que obteve melhores ajustes para representação da cinética de secagem das sementes de pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de secagem avaliadas.

Os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram com a elevação da temperatura do ar de secagem, variando de $0,751 \times 10^{-10}$ a $2,882 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

O valor da energia de ativação foi de $39,02 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Com o aumento da temperatura de secagem, os valores da entalpia e da entropia decresceram, enquanto os valores da energia livre de Gibbs aumentaram.

3.5 Referências Bibliográficas

- Abalone, R.; Gastón, A.; Cassinera, A.; Lara, M. A. *Thin Layer Drying of Amaranth Seeds. Biosystems Engineering*, v.93, n.2, p.179-188, 2006.
- Akaike, H. *A new look at the statistical model identification. IEEE Transaction on Automatic Control*, v.19, n.6, p.716-723, 1974.
- Alves, N. M. C.; Silva, T. A. A.; Santos, S. B.; Galle, N. B. C. ; Silva, I. D. F.; Silva, M. I. P. Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de farinhas de amêndoas de baru. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.25, n.1, p.30-36, 2021.
- Andrade, E. T.; Figueira, V. G.; Teixeira, L. P.; Martinazzo, A. P.; Araújo, K. G. L. *Effect of drying kinetics on color of "dedo de moça" chili peppers (Capsicum baccatum)*. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v.39, n.5, p.659-667, 2019.
- Andrade, E. T.; Figueira, V. G.; Teixeira, L. P.; Taveira, J.H. S.; Borém, F. M. Determinação do equilíbrio higroscópico e calor isostérico de pimenta Dedo de moça. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.21, n.12, p.865-871, 2017.
- ASAE – *American Society of Agricultural Engineers. Moisture measurement- ungrounded grains and seeds, St. Joseph: ASAE, 2000. 563p.*
- Bastos, A. V. S.; Amaral, A. M.; Gomes, F. H. F.; Xavier, W.; Resende, O. *Drying Kinetics of Cecropia pachystachya Leaves. Floresta e Ambiente*, v.26, n.3, 2019.
- Botelho, F. M.; Hoscher, R. H.; F; Hauth, M. R.; Botelho, S. C. C. Cinética de secagem de grãos de soja: influência varietal. *Revista Engenharia na Agricultura*, v.26, n.01, p.13-25, 2018.
- Conforti, F.; Statti, G.A.; Menichini, F. *Chemical and biological variability of hot pepper fruits (Capsicum annum var. acuminatum L.) in relation to maturity stage. Food Chemistry*, v.102, n.4, p.1096–1104, 2007.
- Corrêa, P. C.; Araújo, E. F.; Afonso Júnior, P. C. Determinação dos parâmetros de secagem em camada delgada de sementes de milho doce (*Zea mays* L.). *Revista brasileira de Milho e Sorgo, Sete Lagoas*, v. 2, n. 2, p.110-119, 2003.
- Corrêa, P. C.; 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.
- 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. *Rev. Ceres*, v. 57, n.5, p. 595-601, set/out, 2010.

- Derlan, J. M.; Silva, F. S.; Porto, A. G.; Leite, A. L. M. P.; Pastro, D. C. Análise da cinética de secagem de pimenta cambuci em diferentes temperaturas e formas de processamento. *Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer*, v.9, n.17, p.98, 2013.
- Diógenes, A. M. G.; Queiroz, A. J. M.; Figueirêdo, R. M. F.; Santos, D. C. Cinética de secagem de grãos de abóbora. *Revista Caatinga*, v.26, n.1, p.71-80, 2013.
- 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.
- Jorge, A. P. P.; Júnior, W. N. F.; Silva, L. C. M.; Oliveira, D. E. C.; Resende, O. Cinética de secagem da polpa dos frutos de gueroba (*Syagrus oleracea*). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.25, n.1, p.23-29, 2021.
- Júnior, W. N. F.; Resende, O.; Pinheiro, G. K. L.; Silva, L. C. M.; Souza, D. G.; Sousa, K. A. S. Modelagem e propriedades termodinâmicas da secagem de sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.25, n.1, p.37-43, 2021.
- 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.
- Martins, E. A. S.; Goneli, A. L. D.; Gonçalves, A. A. ; Siqueira, V. C.; Cardoso, C. A. L.; Almeida, G. L. Pós-colheita de folhas de *Solanum paniculatum* L. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.24, n.8, p.560-566, 2020.
- Melo, J. C. S.; Pereira, E. D., Oliveira, K. P., Costa, C. H. C., Feitosa, R. M. Estudo da cinética de secagem da pimenta de cheiro em diferentes temperaturas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v.10, n.2, p.09-14, 2015.
- Morais, M. F.; Santos, J. R. O.; Santos, M. P.; Santos, D. C.; Costa, T. N.; Lima, J. B. *Modeling and thermodynamic properties of 'bacaba' pulp drying. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.23, n.9, p.702-708, 2019.
- 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.
- 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.
- Oliveira, G. H. H.; Aragão, D. M. S.; Oliveira, A. P. I. R.; Silva, M. G.; Gusmão, A. C. A. Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos. *International Journal of Food Science and Technology*, v.18, n.4, p.314-321, 2015.
- 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.

- Pinheiro, G. K. I.; Oliveira, D. E. C. O.; Júnior, W. N. F.; Resende, O. Cinética de secagem do epicarpo dos frutos de cajá (*Spondias mombin* L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.24, n.2, p.121-127, 2020.
- Reis, D. R.; Santos, P.; Silva, F. S.; Porto, A. G. *Influence of air characteristics on drying kinetics of beak pepper. International Journal of Food Science and Technology*, v.18, n.2, p.146-154, 2015.
- Reis, R. C.; Barbosa, L. S.; Lima, M. L.; Reis, J. S.; Devilla, I. A.; Ascheri, D. P. R. Modelagem matemática da secagem da pimenta Cumari do Pará. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.15, n.4, p.347-353, 2011.
- Resende, O.; Ferreira, L. U.; Almeida, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.12, n.2, p.171-178, 2010.
- Rodvalho, R. S.; Silva, H. W.; Silva, I. L.; Rossetto, C. A. V. Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. *Global Science Technology*, v.08, n.02, p.128-142, 2015.
- Santos, D. C.; Costa, T. N.; Franco, F. B.; Castro, R. C.; Ferreira, J. P. L.; Souza, M. A. S.; Santos, J. C. P. Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas da polpa de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.). *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 22, 2019.
- Santos, S. B.; Martins, M. A.; Carvalho, F. M.; Carneiro, A. C. O. Determinação de algumas propriedades físicas dos grãos de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). In: Di Leo, N.; Montico, S.; Nardón, G. *Avances en Ingeniería rural: 2007-2009*. Rosario: UNR Editora, 2009. p.1067-1072.
- Silva, D. P. S.; Santos, S. G. F.; Silva, I. L.; Silva, H. W.; Rodvalho, R. S. *Drying kinetics and thermodynamic properties of bitter melon (Momordica charantia L.) leaves*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v.24, n.10, p.707-712, 2020.
- Silva, F. P.; Siqueira, V. C.; Quinzani, G. A.; Martins, E. A. S.; Goneli, A. L. D. *Drying kinetics of niger seeds*. *Engenharia Agrícola*, v.37, n.4, p.727-738, 2017.
- Silva, H. W.; Rodvalho, R. S.; Velasco, M. F.; Silva, C. F.; Silva, C. F.; Vale, L. S. R. *Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of 'Cabacinha' pepper fruits*. *Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, v.20, n.2, p.174-180, 2016.
- Siqueira, V. C.; Leite, R. A.; Mabasso, G. A.; Martins, E. A. S.; Quequeto, W. D.; Isquierdo, E. P. Cinética de secagem e difusão efetiva de grãos de trigo mourisco. *Ciência e Agrotecnologia*, v.44, 2020.
- Souza, J. L. F.; Oliveira, D. E. C.; Plácido, G. R.; Egea, M. B.; Caliari, M.; Silva, M. A. P. *Thermodynamic and nutritional properties and drying kinetics of pequi (Caryocar brasiliense Cambess) mesocarp*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.23, n.9, p.655-661, 2019.
- Zogzas, N. P.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. *Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. Drying Technology*, v.14, p.2225-2253, 1996.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O modelo de Halsey foi o mais bem recomendado para estimar as isotermas de dessorção das sementes da pimenta dedo de moça.

Os critérios de AIC e BIC contribuíram na escolha do modelo para prever as isotermas de dessorção das sementes da pimenta dedo de moça.

O calor isostérico de dessorção se reduz com o aumento do teor de água, sendo maior que o calor latente de vaporização da água livre (L').

A equação de Midilli foi a que obteve melhores ajustes para a representação da cinética de secagem das sementes da pimenta dedo de moça nas temperaturas do ar de secagem avaliadas.

Os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram com a elevação da temperatura do ar de secagem, variando de $0,751 \cdot 10^{-10}$ a $2,882 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

O valor da energia de ativação foi de $39,02 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Com o aumento da temperatura de secagem, os valores da entalpia e da entropia decresceram, enquanto os valores da energia livre de Gibbs aumentaram.