

Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de sementes de *Capsicum baccatum* L. var. *pendulum* (Willd.) Eshbaugh

Drying kinetics and thermodynamic properties of *Capsicum baccatum* L. var. *pendulum* (Willd.) Eshbaugh

João C. R. Alves¹, Weder N. Ferreira Júnior², Samuel G. F. Santos^{3,*}, Vinícius G. Almeida³, Valter Vaz³, Priscila J. R. G. Selari¹ e Renato S. Rodovalho¹

¹ Instituto Federal Goiano - Campus Ceres, Ceres, Goiás, Brasil

² Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, Rio Verde, Goiás, Brasil

³ Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

(*E-mail: samuel-2100@hotmail.com)

<https://doi.org/10.19084/rca.27148>

Recebido/received: 2022.05.10

Aceite/accepted: 2022.05.20

RESUMO

Objetivou-se avaliar a cinética de secagem de sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas. As sementes foram dispostas em bandejas de polietileno e submetidas a secagem nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C. As sementes foram pesadas periodicamente, em intervalos de 20 minutos, até atingirem o teor de água de equilíbrio entre 0,4%, 21% e 42%. Modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para descrever os processos de secagem e, o melhor modelo, foi escolhido por meio de critérios estatísticos. O modelo midilli foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Com este modelo, juntamente com a equação de Arrhenius, obteve-se o coeficiente de difusão efetivo e as propriedades termodinâmicas das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum*. 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: Solanaceae, Modelos matemáticos, Energia de ativação.

ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate the drying kinetics of *Capsicum baccatum* var. *pendulum* (Willd.) Eshbaugh seeds, as well as to determine their thermodynamic properties. The seeds were placed in polyethylene trays and subjected to drying at temperatures of 30, 40, 50 and 60 °C. The seeds were periodically weighed, at 20-minute intervals, until they reached an equilibrium moisture content between 0.4%, 21% and 42%. Mathematical models were fitted to the experimental data to describe the drying processes and the best model was chosen through statistical criteria. The midilli model presented the best fit to the experimental data. With this model, together with the Arrhenius equation, the effective diffusion coefficient and the thermodynamic properties of the *C. baccatum* var. *pendulum* seeds were obtained. It was observed that the values of the effective diffusion coefficient increased with the elevation of the drying air temperature, which varied between $0.751 \cdot 10^{-10}$ and $2.882 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The activation energy value was $39.02 \text{ KJ mol}^{-1}$. The increase in drying temperature led to a decrease in enthalpy and entropy values, on the other hand, there was an increase in the values of Gibbs free energy.

Keywords: Solanaceae, Mathematical models, Activation energy.

INTRODUÇÃO

O táxone *Capsicum baccatum* L. var. *pendulum* (Willd.) Eshbaugh tem na sua composição química altos teores de compostos fenólicos e metabólitos secundários que são sintetizados pelas plantas como resposta às condições de estresse, nas quais os seus níveis se alteram durante a maturação, e contribuem para a qualidade, cor, adstringência, amargor e sabor dos frutos (Conforti *et al.*, 2007). Salienta-se que as pimentas (*Capsicum* spp.) estão entre as principais hortícolas cultivadas no mundo, sendo a China, o maior produtor mundial, com produção de 12 656 804,92 toneladas (FAO, 2019).

A espécie é propagada por sementes, por isso a qualidade destas é definida pelo somatório dos atributos genéticos, físicos, fisiológicos e sanitários que afetam sua capacidade de originar plantas de alta produtividade (Marcos Filho, 2015). Portanto, é de grande importância a utilização de sementes de qualidade comprovada para obtenção de resultados econômicos, sociais e ambientais vantajosos para os produtores e consumidores (Justino *et al.*, 2015).

As pimentas são altamente perecíveis sendo importante a realização de estudos de higroscopicidade alinhados a processos de secagem para garantir a qualidade das sementes, seja para o aumento do prazo de validade, manuseio, transporte e armazenamento (Andrade *et al.*, 2017). Além disso, é recomendada a realização de estudos referentes a cinética de secagem e modelagem matemática com o intuito de otimizar e prever o tempo de secagem das sementes (Goneli *et al.*, 2014; Reis *et al.*, 2015).

Com os estudos da cinética de secagem é possível calcular as propriedades termodinâmica das sementes (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs). Tais informações são importantes para projeção e melhoramento de equipamentos de secagem; para cálculo da energia requerida neste processo e para estudo das propriedades da água adsorvida (Corrêa *et al.*, 2010).

Assim, objetivou-se com o presente trabalho avaliar a cinética de secagem de sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C e determinar suas propriedades termodinâmicas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido 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.

Os frutos de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* foram colhidos 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 de sementes, com teor de água médio de 0,86 (b.s.).

Os lotes de sementes foram divididos em 4 amostras para cada temperatura do ar de secagem. Cada amostra foi dividida em 4 repetições, formando uma camada delgada de espessura de 1,01 mm, cobrindo toda a placa de Petri, sem perfuração, com 2,25 10⁻² mm de superfície.

As placas contendo as repetições foram submetidas a 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 60 minutos, até atingir massa constante, com variação inferior a 0,001 g, determinada por três pesagens consecutivas, indicando equilíbrio higroscópico.

A monitorização da temperatura e da umidade relativa do ar de secagem foi feita 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 (Brasil, 2009). Posteriormente, foi realizado o cálculo da razão do teor de água (RX) durante os processos de secagem pela equação 1.

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

Em que: X - teor de água do produto, decimal b.s.; X_i - teor de água inicial do produto, decimal b.s.; X_e - teor de água de equilíbrio do produto, decimal b.s.

A partir do RX de cada condição de secagem, realizou-se o ajuste dos diferentes modelos matemáticos de regressão não-linear (frequentemente utilizados para representar a cinética de secagem em produtos agrícolas) aos dados experimentais obtidos (Quadro 1).

Na seleção dos melhores modelos, para representar a cinética de secagem de sementes de *C. baccatum* var. *pendulum*, foram considerados a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, magnitude do coeficiente de determinação ajustado pelo modelo (R^2), o erro médio estimado (SE) (equação 12) e erro médio relativo (P) (equação 13) e a distribuição dos resíduos. Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R^2 mais próximo à unidade, valores de SE mais próximos de zero, valores de P menores que 10% e distribuição aleatório dos resíduos. A análise do comportamento dos resíduos gerado pelo modelo foi considerada aleatória quando os valores residuais se encontram em uma zona horizontal próximo de zero (Corrêa *et al.*, 2014).

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (12)$$

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

Em que: 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 14) e o critério de informação de Bayesiano (BIC) (Equação 15) 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.

$$AIC = -2 \cdot \log(Lp) + 2[(p+1)+1] \quad (14)$$

$$BIC = -2 \cdot \log(Lp) + [(p+1)+1] \log(n) \quad (15)$$

O volume e a circularidade das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* foram calculados pela Equação 16 e 17, com a medição dos três eixos ortogonais em 10 sementes, com um auxílio de um paquímetro digital com precisão de 10^{-5} m. Posteriormente, foi calculada a área superficial da semente pelas equações 19 e 20, segundo Oliveira *et al.* (2012).

$$V_g = \pi \frac{A B C}{6} \quad (16)$$

$$C_1 = \left(\frac{A}{B} \right) 100 \quad (17)$$

Quadro 1 - Modelos de regressão não-linear utilizados para prever o fenômeno de secagem das sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* ajustado aos dados experimentais de razão do teor de água

Descrição	Modelo	Equação
Aproximação por Difusão	$RX = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k b t)$	(2)
Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-c t)$	(3)
Exponencial de Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k a t)$	(4)
Henderson e Pabis	$RX = a \exp(-k t)$	(5)
Henderson e Pabis Modificado	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-c t) + d \exp(-m t)$	(6)
Logaritmo	$RX = a \exp(-k t) + b$	(7)
Midili	$RX = a \exp(-k t^b) + c t$	(8)
Midili modificado	$RX = \exp(-k t^n) + a t$	(9)
Page	$RX = \exp(-k t^n)$	(10)
Verma	$RX = -a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-b t)$	(11)

Em que: RX - razão do teor de água do produto (adimensional); t - período de secagem, horas; k, k_1 , k_2 - coeficiente de secagem; a, b, c e n - constantes empíricas dos modelos.

$$E_s = ((A.B.C)^{1/3}/A).100 \quad (18)$$

$$D_g = (A.B.C)^{1/3} \quad (19)$$

$$S = (\pi D_g) \quad (20)$$

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 .

A partir dos eixos ortogonais obtidos, realizou-se o ajuste do modelo da difusão líquida considerando a forma geométrica do produto como aproximação a uma placa plana (Equação 21). Com isso, determinou-se o 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.

$$RX = \frac{X-X_e}{X_i-X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - \left[\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4} \left(\frac{S}{V} \right)^2 \right] \quad (21)$$

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, m^2s^{-1} ; n – número de casos (termos); t – tempo, s ; r – raio médio equivalente da semente.

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e a temperatura do ar de secagem foi realizado pelo modelo de Arrhenius (equação 22).

$$D_{ef} = D_0 \exp \left[- \frac{E_a}{R T_a} \right] \quad (22)$$

Em que: D_0 – fator pré-exponencial, $m^2 s^{-1}$; E_a – energia de ativação, $J mol^{-1}$; R – constante universal dos gases, $8,314 J (mol K)^{-1}$; T_a – temperatura absoluta, K .

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum*, foram determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotkwana (2009).

$$\Delta H = E_a - R T_a \quad (23)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln \left(\frac{k_B}{h_p} \right) - \ln(T_a) \right] \quad (24)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \Delta S \quad (25)$$

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de água da semente de *C. baccatum* var. *pendulum* 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 1). Com o aumento da temperatura do ar, observa-se, pelas curvas da Figura 1, uma redução mais significativa de água nas sementes de *C. baccatum* var. *pendulum*. Resultados semelhantes foram encontrados em sementes de outras pimentas (Reis *et al.*, 2011, 2015).

Os períodos de secagem das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* foram de 9, 8, 7, e de 3,5 horas, sob as temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C, respectivamente (Figura 1). Nota-se que a elevação da temperatura promoveu o aumento do potencial de secagem, fato explicado devido ao aumento de velocidade da migração do vapor d'água do interior das sementes para a superfície e para o ambiente. Este fenômeno é ocasionado pela maior diferença de pressão de

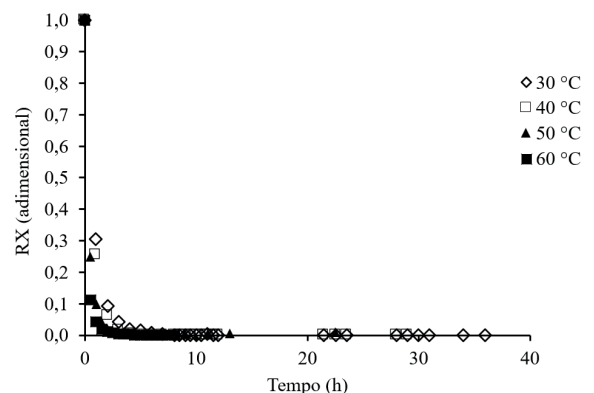


Figura 1 - Valores experimentais de razão do teor de água (RX) em função do tempo de secagem de sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

vapor do ar de secagem e das sementes, resultando em uma relação inversamente proporcional entre o aumento da temperatura e o tempo de secagem (Goneli *et al.*, 2014).

No Quadro 2 verificam-se os critérios estatísticos de ajuste dos modelos escolhidos para representar

a cinética das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* nas temperaturas do ar de secagem de 30, 40, 50 e 60 °C. Mohapatra & Rao (2005) recomendam que o erro médio relativo inferior seja menor que 10% enquanto que o SE deve ser mais próximo de zero (Draper & Smith, 1998). Logo, observa-se que todos os modelos apresentaram valores de R² próximos

Quadro 2 - Valores do coeficiente de determinação R², 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 *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, obtidos nas temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C

Modelo	Tempo.	R ² (%)	P (%)	SE	AIC	BIC	Dist.
Aproximação 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
Midilli	30	99,64	8,3457	0,0120	-202,51	-196,03	Al
	40	99,96	4,3781	0,0043	-170,64	-165,48	Al
	50	99,87	8,8774	0,0082	-202,51	-196,03	Al
	60	99,98	2,0147	0,0032	-107,14	-104,64	Al
Midilli Modificado	30	99,64	8,346	0,120	-202,51	-196,03	Al
	40	99,96	4,3796	0,0043	-172,94	-168,58	Al
	50	99,87	8,8766	0,0082	-202,51	-196,03	Al
	60	99,985	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.

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 a 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.

Ainda no Quadro 2, nota-se que apenas os modelos Midilli e Midilli Modificado apresentaram todos os critérios satisfatórios. 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 R², favoráveis ao modelo de Midilli. Salienta-se que de acordo com Ferreira Junior *et al.* (2018), valores menores de AIC e BIC indicam melhor ajuste do modelo aos dados experimentais.

Dessa forma, conclui-se que o melhor modelo para descrever o fenômeno de secagem das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C é o modelo de Midilli. O modelo de Midilli também foi recomendado por outros autores que trabalharam com secagem de sementes em diferentes temperaturas e condições do ar de secagem, por exemplo, sementes de pimentas como *Capsicum chinense* Jacq. para as temperaturas 40, 50 e 60 °C (Reis *et al.*, 2015), de *C. baccatum* var. *pendulum* nas temperaturas de 35, 45, 55 e 70 °C (Andrade *et al.*, 2019), sementes das Fabáceas *Vigna angularis* L. nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70 °C (Resende *et al.*, 2010) e de diferentes variedades de soja nas temperaturas 40, 50, 60 e 70 °C (Botelho *et al.*, 2018).

Em relação aos valores da razão do teor de água (RX) obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo Midilli para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C, observa-se bom ajuste aos dados experimentais da secagem das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum*, cujos dados experimentais estão próximos da reta que passa pela origem, o que teoricamente representa a igualdade entre os valores (Figura 2). Tal fato também foi observado por Rodovalho *et al.* (2015) e Diógenes *et al.* (2013).

O Quadro 3 apresenta os valores dos parâmetros do modelo de Midilli ajustados nas temperaturas

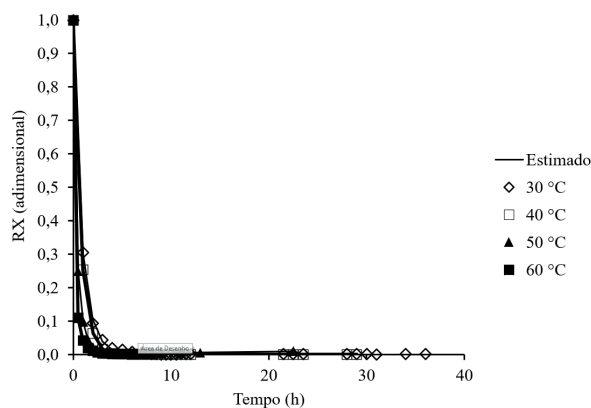


Figura 2 - Valores experimentais e estimados de razão do teor de água (RX) em função do tempo de secagem de sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum*, nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C.

de 30, 40, 50 e 60 °C. Observa-se que os valores do coeficiente “k” aumentaram com o aumento da temperatura, comportamento também verificado por Reis *et al.* (2011). Segundo Diógenes *et al.* (2013), a constante de secagem “k” representa o efeito das condições externas de secagem estando associada a redução do teor de água do produto ao longo do tempo, fato relacionado a difusividade efetiva e a difusão líquida (Alves *et al.*, 2021).

Quadro 3 - Parâmetros dos modelos ajustados para as temperaturas do ar de secagem das sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C

T (°C)	Parâmetros do modelo de Midilli			
	a	b	c	k
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*

Na Figura 3, observa-se que o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) para as sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* 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 *Syagrus oleracea* (Mart.) Becc., 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 e por Pinheiro *et al.* (2020) estudando a secagem do epicarpo de *Spondias mombin* L.,

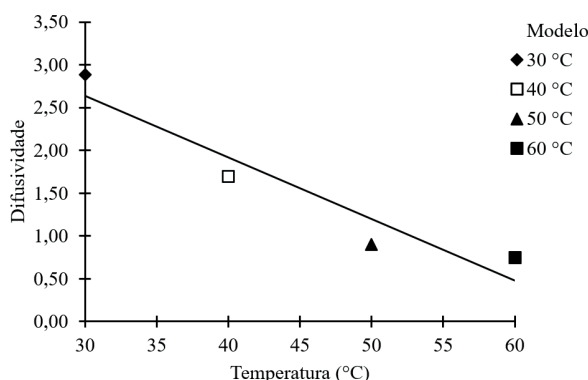


Figura 3 - Valores do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) ($m^2 s^{-1}$) obtidos para secagem das sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* nas temperaturas do ar de 30, 40, 50 e 60 °C.

variando entre $0,57 \times 10^{-11}$ e $1,24 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ 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 $10^{-9} m^2 s^{-1}$, sendo que os valores das sementes de *C. baccatum* var. *pendulum* estão nessa faixa.

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 4). Este comportamento também foi observado em estudos de outros investigadores, como os de Ferreira Júnior *et al.* (2021) com sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.), os de Siqueira *et al.* (2020) com grão de trigo-mourisco (*Fagopyrum esculentum* Moench.) e por Bastos

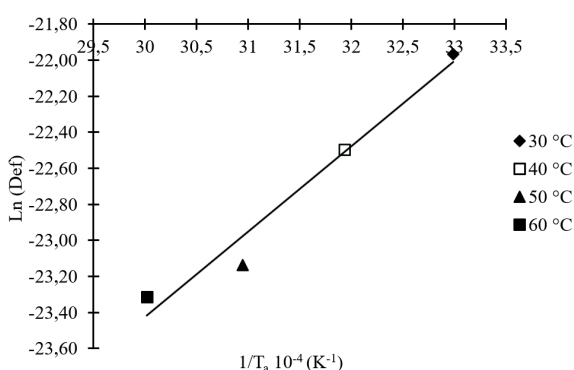


Figura 4 - Representação do modelo de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura absoluta do ar de secagem (T_a) para as sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum*.

et al. (2019) com folhas de *Cecropia pachystachya* Trécul. 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 *C. baccatum* var. *pendulum*. O seu valor foi de 39,02 kJ mol⁻¹, sendo maior que a energia de ativação observada noutras pimentas (Reis *et al.*, 2011; Derlan *et al.*, 2013; Melo *et al.*, 2015; Rodovalho *et al.*, 2015). Segundo Ferreira Júnior *et al.* (2021), a diferença entre os valores de energia de ativação para os diferentes produtos deve-se à estrutura e à composição química divergente dos produtos, bem como à forma como água está ligada a estes componentes. 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 (Corrêa *et al.*, 2007). Quanto menores os valores para a energia de ativação, maior a difusividade de água no produto por unidade de tempo (Kasaninejad *et al.*, 2007). O modelo ajustado de Arrhenius pelo coeficiente efetivo (D_{ef}) pode ser observado no Quadro 4.

Quadro 4 - 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
$D_{ef} = 7,957 \cdot 10^{-8} \exp(-39,02 \cdot 10^3 / R T_a)$	98,34	2,03	0,015

Os valores da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser observados no Quadro 5, calculados após o ajuste do modelo de Arrhenius para

Quadro 5 - Propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) obtidas pela cinética de secagem das sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* 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*

*Parâmetros significativos a 5% pelo teste t.

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.

A entalpia está relacionada à energia necessária para remover a água ligada à matéria seca durante o processo de secagem, desta forma, a entalpia reduz-se com o aumento da temperatura de secagem (Oliveira *et al.*, 2010). Desse modo, verifica-se a necessidade de menos energia para remover a água ligada à semente da *C. baccatum* var. *pendulum* com temperaturas mais elevadas.

Com o aumento da temperatura de secagem, há uma redução nos valores de entropia. Segundo Ferreira 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), os 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, os 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 investigadores (Silva *et al.*, 2016; Morais *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2019; Alves *et al.*, 2021), ou seja, relações indiretamente proporcionais entre entalpia e entropia com as temperaturas, e diretamente entre energia livre de Gibbs e temperaturas.

CONCLUSÕES

O tempo de secagem das sementes de *Capsicum baccatum* var. *pendulum* 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 *C. baccatum* var. *pendulum* 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 $2,882 \times 10^{-10}$ m² s⁻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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, N.M.C.; Silva, T.A.A.; Santos, S.B.; Galle, N.B.C.; Silva, I.D.F. & Silva, M.I.P. (2021) - Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de farinhas de amêndoas de baru. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 25, n. 1, p. 30-36. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v25n1p30-36>
- Andrade, E.T.; Figueira, V.G.; Texeira, L.P.; Martinazoo, A.P. & Araujo, K.G. (2019) - Effect of drying kinetics on color of "dedo de moça" chili peppers (*Capsicum baccatum*). *Engenharia Agrícola*, vol. 39, n. 5, p. 659-667. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v39n5p659-667/2019>
- Andrade, E.T.; Figueira, V.G.; Teixeira, L.P.; Taveira, J.H.S. & Borém, F.M. (2017) - Determinação do equilíbrio higroscópico e calor isostérico de pimenta Dedo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 21, n. 12, p. 865-871. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v21n12p865-871>
- Bastos, A.V.S.; Amaral, A.M.; Gomes, F.H.F.; Xavier, W. & Resende, O. (2019) - Drying Kinetics of *Cecropia pachystachya* Leaves. *Floresta e Ambiente*, vol. 26, n. 3, art. e20180422. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.042218>
- Botelho, F.M.; Hoscher, R.H.F.; Hauth, M.R. & Botelho, S.C.C. (2018) - Cinética de secagem de grãos de soja: influência varietal. *Revista Engenharia na Agricultura*, vol. 26, n. 1, p.13-25.

- Brasil (2009) - *Regras para análise de sementes*. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Brasília: MAPA, 399p.
- Conforti, F.; Statti, G.A. & Menichini, F. (2007) - Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Cap-sicum annuum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. *Food Chemistry*, vol. 102, n. 4, p.1096–1104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.06.047>
- Corrêa, P.C.; Oliveira, G.H.H.; Botelho, F.M.; Goneli, A.L.D. & Carvalho, F.M. (2010) - Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, vol. 57, n. 5, p. 595-601. <https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000500005>
- Corrêa, P.C.; Resende, O.; Martinazzo, A.P.; Goneli, A.L.D. & Botelho, F.M. (2007) - Modelagem matemática para a descrição do processo do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Engenharia Agrícola*, vol. 27, n. 2, p. 501-510. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162007000300020>
- Corrêa, P.C.; Botelho, F.M.; Botelho, S.C.C. & Goneli, A.L.D. (2014) - Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 18, n. 10, p.1047–1052. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n10p1047-1052>
- Diógenes, A.M.G.; Queiroz, A.J.M.; Figueirêdo, R.M.F. & Santos, D.C. (2013) - Cinética de secagem de grãos de abóbora. *Revista Caatinga*, vol. 26, n. 1, p. 71-80.
- Draper, N.R. & Smith, H. (1998) - *Applied regression analysis*. New York: John Wiley & Sons. 712 p.
- FAO (2019) - *Crops Statistics*. Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database. <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>> [cit. 2022.05.17].
- Ferreira Junior, W.N.; Resende, O.; Oliveira, D.E.C. de & Costa, L.M. (2018) - Isotherms and Isothermic Heat Desorption of *Hymenaea stigonocarpa* Mart. Seeds. *Journal of Agricultural Science*, vol. 10, n. 10, p. 504-512. <https://doi.org/10.5539/jas.v10n10p504>
- Goneli, A.L.D.; Vieira, M.C.; Vilhasanti, H.C.B. & Gonçalves, A.A. (2014) - Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, vol. 44, n. 1, p. 56-64. <http://dx.doi.org/10.1590/S1983-40632014000100005>
- Jideani, V.A. & Mpotokwana, A.S.M. (2009) - Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, vol. 92, n. 2, p.182-188. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.040>
- Jorge, A.P.P.; Júnior, W.N.F.; Silva, L.C.M.; Oliveira, D.E.C. & Resende, O. (2021) - Cinética de secagem da polpa dos frutos de gueroba (*Syagrus oleracea*). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 25, n. 1, p.23-29. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v25n1p23-29>
- Justino, E.V.; Boiteux, L.S.; Fonseca, M.E.N.; Silva Filho, J.G. & Nascimento, W.M. (2015) - Determinação da maturidade fisiológica de sementes de pimenta dedo de moça *Capsicum baccatum* var. *pendulum*. *Horticultura Brasileira*, vol. 33, n. 3, p. 324-331. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-053620150000300008>
- Kashaninejad, M.; Mortazavi, A.; Safekordi, A. & Tabil, L.G. (2007) - Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of Food Engineering*, vol. 78, n. 1, p. 98-108. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.007>
- Marcos Filho, J. (2015) - *Fisiologia de sementes de plantas cultivadas*. 2ª ed. Londrina: ABRATES. 659 p.
- Melo, J.C.S.; Pereira, E.D.; Oliveira, K.P.; Costa, C.H.C. & Feitosa, R.M. (2015) - Estudo da cinética de secagem da pimenta de cheiro em diferentes temperaturas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, vol. 10, n. 2, p. 9-14. <https://doi.org/10.18378/rvads.v10i2.3165>
- Mohapatra, D. & Rao, P.S. (2005) - A thin layer-drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, vol. 66, n. 1, p.513-518. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.023>
- Morais, M.F.; Santos, J.R.O.; Santos, M.P.; Santos, D.C.; Costa, T.N. & Lima, J.B. (2019) - Modeling and thermodynamic properties of 'bacaba' pulp drying. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 23, n. 9, p.702-708. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v23n9p702-708>
- Moreira, R.; Chenlo, F.; Torres, M.D. & Vallejo, N. (2008) - Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, vol. 88, n. 4, p. 514-521. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.03.011>
- Oliveira, D.E.C.; Resende, O.; Smaniotto, T.A.S.; Campos, R.C. & Chaves, T.H. (2012) - Cinética de secagem dos grãos de milho. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, vol. 11, n. 2, p.190-201.

- Oliveira, G.H.H.; Corrêa, P.C.; Araújo, E.F.; Valente, D.S.M. & Botelho, F.M. (2010) - Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 45, n. 3, p. 546-554. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.02163.x>
- Pinheiro, G.K.I.; Oliveira, D.E.C.O.; Ferreira Júnior, W.N. & Resende, O. (2020) - Cinética de secagem do epicarpo dos frutos de cajá (*Spondias mombin* L.). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 24, n. 2, p.121-127. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v24n2p121-127>
- Reis, D.R.; Santos, P.; Silva, F.S. & Porto, A.G. (2015) - Influence of air characteristics on drying kinetics of beak pepper. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 18, n. 2, p.146-154. <http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.6214>
- Reis, R.C.; Barbosa, L.S.; Lima, M.L.; Reis, J.S.; Devilla, I.A. & Ascheri, D.P.R. (2011) - Modelagem matemática da secagem da pimenta Cumari do Pará. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 15, n. 4, p. 347–353. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662011000400003>
- Resende, O.; Ferreira, L.U. & Almeida, D.P. (2010) - Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, vol. 12, n. 2, p.171-178.
- Rodvalho, R.S.; Silva, H.W.; Silva, I.L. & Rossetto, C.A.V. (2015) - Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. *Global Science Technology*, vol. 8, n. 2, p.128-142.
- Santos, D.C.; Costa, T.N.; Franco, F.B.; Castro, R.C.; Ferreira, J.P.L.; Souza, M.A.S. & Santos, J.C.P. (2019) - Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas da polpa de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.). *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 22. art. e2018305. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.30518>
- Silva, H.W.; Rodvalho, R.S.; Velasco, M.F.; Silva, C.F.; Silva, C.F. & Vale, L.S.R. (2016) - Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of ‘Cabacinha’ pepper fruits. *Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, vol. 20, n. 2, p.174–180. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n2p174-180>
- Siqueira, V.C.; Leite, R.A.; Mabasso, G.A.; Martins, E.A.S.; Quequeto, W.D. & Isquierdo, E.P. (2020) - Cinética de secagem e difusão efetiva de grãos de trigo mourisco. *Ciência e Agrotecnologia*, vol. 44, art. e011320. <https://doi.org/10.1590/1413-7054202044011320>
- Souza, J.L.F.; Oliveira, D.E.C.; Plácido, G.R.; Egea, M.B.; Caliarri, M. & Silva, M.A.P. (2019) - Thermodynamic and nutritional properties and drying kinetics of pequi (*Caryocar brasiliense* Cambess) mesocarp. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 23, n. 9, p.655-661. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v23n9p655-661>
- Zogzas, N.P.; Maroulis, Z.B. & Marinos-Kouris, D. (1996) - Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*, vol. 14, n. 10, p. 2225-2253. <https://doi.org/10.1080/07373939608917205>